

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

**MÓDULO ELÁSTICO COMO FERRAMENTA PARA O ACOMPANHAMENTO
DE TRANSFORMAÇÕES *IN SITU* E DESENVOLVIMENTO DE CONCRETOS
REFRATÁRIOS**

Tiago Marcolino de Souza

São Carlos
2012

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

MÓDULO ELÁSTICO COMO FERRAMENTA PARA O ACOMPANHAMENTO
DE TRANSFORMAÇÕES *IN SITU* E DESENVOLVIMENTO DE CONCRETOS
REFRATÁRIOS

Tiago Marcolino de Souza

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

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos
2012

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

S729me

Souza, Tiago Marcolino de.

Módulo elástico como ferramenta para o acompanhamento de transformações *in situ* e desenvolvimento de concretos refratários / Tiago Marcolino de Souza. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
256 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Cerâmica. 2. Elasticidade. 3. Concretos refratários. 4. Óxido de magnésio. I. Título.

CDD: 620.14 (20ª)

DEDICATÓRIA

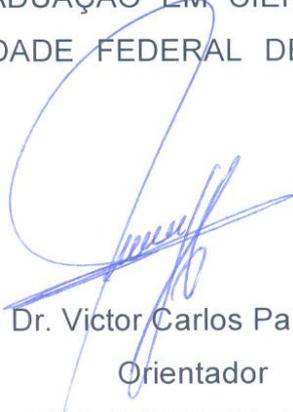
Aos meus pais, Antônio e Zeni.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Ouro Preto (2008), Bacharel em Física pela Universidade Federal de Ouro Preto (2005).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
TIAGO MARCOLINO DE SOUZA
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 12 DE SETEMBRO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:



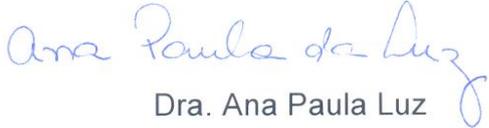
Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli
Orientador
PPG-CEM/DEMa-UFSCar



Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi
PPG-CEM/DEMa-UFSCar



Dr. Paschoal Bonadia Neto
Magnesita Refratários S. A.



Dra. Ana Paula Luz
Pós-Doutora/DEMa-UFSCar



Dra. Mariana Albuquerque Lima Braulio
Alcoa Alumínio S. A.

AGRADECIMENTOS

A Jesus Cristo que sempre sacia minha inesgotável sede de sentido e me faz enxergar o tempo Kairós onde eu normalmente só vejo o tempo Chronos. Ao Senhor de todas as coisas o meu muito obrigado, pois me presenteou com um tempo propício para o desenvolvimento integral.

Ao Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli pela orientação e grande contribuição com o meu crescimento.

A Dra. Mariana Albuquerque Lima Braulio que também me auxiliou nos primeiros passos na pesquisa em refratários e colaborou com este trabalho desde o seu início.

A Dra. Ana Paula Luz pela grande disponibilidade e contribuição com a discussão dos temas abordados nesta tese.

Ao Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Magnesita Refratários S. A., em especial ao Dr. Paschoal Bonadia Neto pela colaboração com este trabalho e suporte com todas as matérias-primas necessárias.

Ao CNPq e ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) pela bolsa de estudos e por todo apoio dispensado.

Aos meus pais Antônio e Zeni, que não mediram esforços para que eu pudesse estudar e chegar até aqui. Ensinos que não cabem em livros e um “Amor-Renúncia” que não sabe calcular.

Aos demais familiares, José Eduardo e Beth, Reinaldo e Eliane, Renato e Rosângela, Joseane e Fábio, André, Leandro, Aline, Juninho, Lívia, Larissa e Isadora, que já estamos aguardando ansiosamente.

Aos amigos do GEMM, São Carlos, Obra Shalom (Araraquara), Ouro Preto e da inesquecível, porém ainda desconhecida, cidade de São Francisco do Glória - MG.

RESUMO

Concretos refratários são materiais multifásicos que normalmente apresentam uma estrutura heterogênea e complexa, cuja resistência mecânica é afetada por mudanças químicas e estruturais. Estas transformações microestruturais afetam diretamente o módulo elástico, visto que esta propriedade está relacionada ao tipo de ligação química, estrutura cristalina e defeitos, tais como porosidade e trincas. No caso de concretos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, duas transformações merecem destaque: a primeira é a hidratação da magnésia e a segunda a formação de espinélio *in situ*. Ambas as reações podem contribuir positivamente ou negativamente com a rigidez dependendo da acomodação da expansão gerada. Neste trabalho, fontes de magnésia com reatividades distintas foram avaliadas durante a cura e secagem de concretos refratários. Os resultados obtidos indicaram rotas para incorporação de diferentes fontes de MgO as composições refratárias sem os danos decorrentes da hidratação. A adição de ácido acético acelerou a precipitação de brucita, induzindo a formação de uma estrutura mais resiliente, capaz de inibir a geração de tensões. O efeito de aditivos na espinelização e outras transformações *in situ* em concretos aluminosos, nanoligados ou contendo alto teor de carbono foram acompanhadas utilizando-se medidas de módulo elástico a quente, destacando a precisão e o caráter abrangente desta técnica para o desenvolvimento de novos materiais. A adição de MgF_2 e boro-magnésio promoveu uma grande aceleração da espinelização, enquanto o TiO_2 apresentou um efeito moderado, mas resultou em maior rigidez em temperaturas elevadas. Sendo assim, estes três aditivos são promissores para o desenvolvimento de concretos espinelizados. Para os materiais nanoligados, verificou-se que adição de um agente sinterizante promoveu um grande aumento da rigidez, resultando em refratários de alto desempenho. Adicionalmente, as medidas de módulo elástico a quente mostraram-se adequadas para avaliar o efeito de anti-oxidantes em concretos com elevado teor de carbono e o processo de fechamento e abertura de trincas durante os ciclos de aquecimento e resfriamento, respectivamente.

ELASTIC MODULUS AS A TOOL FOR EVALUATING *IN SITU* TRANSFORMATIONS AND FOR THE DEVELOPMENT OF REFRACTORY CASTABLES

ABSTRACT

Refractory castables are multiphase materials usually exhibiting complex heterogeneous microstructures, which have their mechanical strength affected by chemical and structural changes. These microstructural changes directly affect the Young's modulus, as this property is strongly dependent on the chemical bonds, crystalline structure and flaws, such as porosity and cracks. For the Al_2O_3 -MgO system, two transformations can be highlighted: the volumetric expansion associated with the magnesia hydration and the *in situ* spinel formation, both can play a role by increasing or decreasing the castable's embrittlement depending on the resulting expansion. Considering this aspect, the addition of MgO sources with different reactivity in refractory castables was evaluated during curing and drying steps. As a result, different routes for magnesia's sources addition to the castables, without the usual damage caused by MgO hydration, are presented in this work. The addition of acetic acid sped up the brucite precipitation, inducing the formation of a resilient structure able to inhibit the stresses generation. Additionally, the effect of mineralizing or densification compounds on spinel-forming castables and the microstructural evolution of refractory castables containing different MgO sources, colloidal binders or high-carbon content were assessed during the thermal treatment by hot Young's modulus measurements using the resonance bar technique. The attained results highlight the technique's broad feature and accuracy for the development of refractory materials. The MgF_2 and magnesium borate addition sped up the spinel formation, whereas TiO_2 led to lower expansion values and greater rigidity at high temperatures, all of them as promising alternatives to master the castable's microstructure design. For the nano-bonded castables, the sintering additive addition further enhanced the Young's modulus resulting in high-performance refractories. Additionally, the elastic modulus measurements were able to evaluate the antioxidants' effect in high-carbon containing castables and to identify the mechanisms of crack healing (during heating) and opening (during cooling).

PRÊMIO INTERNACIONAL DECORRENTE DESTA TESE

Gustav Eirich Award 2012, concedido pela empresa alemã *Gustav Eirich Maschinenfabrik* e pelo *European Centre for Refractories (ECRef)*, recebendo o 2º lugar como melhor trabalho de tese de doutorado.

PUBLICAÇÕES

1. T. M. Souza, M. A. L. Braulio, V. C. Pandolfelli. “Novel technological route to overcome the challenging magnesia hydration of cement-free alumina castables”. Aceito para publicação na Refractories World Forum, 2012.
2. T. M. Souza, M. A. L. Braulio, A. P. Luz, P. Bonadia, V. C. Pandolfelli. “Systemic analysis of MgO hydration effects on alumina-magnesia refractory castables”. *Ceramics International* 38, 3969-3976 (2012).
3. A. P. Luz, M. M. Miglioli, T. M. Souza, S. Hashimoto, S. Zhang, V. C. Pandolfelli. “Effect of Al_4SiC_4 on the Al_2O_3 -SiC-SiO₂-C refractory castables performance”. *Ceramics International* 38, 3791-3800 (2012).
4. T. M. Souza, M. A. L. Braulio, P. Bonadia, V. C. Pandolfelli. “Fontes de magnésia e seu potencial para produção de concretos refratários espinelizados in-situ sem a adição de cimentos refratários”. Aceito para publicação na *Revista Cerâmica*, 2011.
5. T. M. Souza, M. A. L. Braulio, P. Bonadia, V. C. Pandolfelli. “Hidratação da magnésia e seu efeito ligante em concretos refratários sem cimento”. Aceito para publicação na *Revista Cerâmica*, 2010.
6. T. M. Souza, M. A. L. Braulio, P. Bonadia, V. C. Pandolfelli. “Módulo elástico como ferramenta para a avaliação da hidratação da magnésia e do processamento de concretos refratários”. Aceito para publicação na *Revista Cerâmica*, 2010.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PRÊMIO INTERNACIONAL DECORRENTE DESTA TESE	ix
PUBLICAÇÕES	xi
SUMÁRIO	xiii
ÍNDICE DE TABELAS	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Concretos refratários	5
2.2 Concretos refratários aluminosos contendo magnésia	6
2.2.1 Mecanismos de hidratação da magnésia	9
2.2.2 Ligante magnesiano	13
2.2.3 Mecanismo de formação de espinélio	19
2.3 Conceitos fundamentais: módulo de elástico	21
2.3.1 Medidas de módulo elástico	24
2.3.2 Método de varredura de frequência (ressonância de barras)	24
2.3.3 Módulo elástico em temperaturas elevadas	25
2.3.4 Cálculo do módulo elástico em temperaturas elevadas	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Formulação dos concretos	35

3.2	Parte A: Medidas do módulo elástico a temperatura ambiente como ferramenta para o desenvolvimento de concretos refratários	36
3.2.1	Processamento dos concretos.....	40
3.2.2	Preparação de suspensões aquosas.....	41
3.2.3	Medidas do módulo de elástico à temperatura ambiente.....	41
3.2.4	Ensaio complementares.....	42
3.3	Parte B: Medidas do módulo elástico em temperaturas elevadas como ferramenta para o desenvolvimento de concretos refratários	47
3.3.1	Medidas do módulo elástico em temperaturas elevadas	48
3.3.2	Ensaio complementares.....	49
3.4	Parte C: Tópico complementar – Medidas do módulo elástico a quente para o desenvolvimento de concretos avançados	51
3.4.1	Ensaio complementares.....	53
4	Resultados e discussões.....	55
4.1	Parte A: Medidas do módulo elástico a temperatura ambiente como ferramenta para o desenvolvimento de concretos refratários	55
4.1.1	Avaliação das fontes de MgO utilizadas	55
4.1.2	Módulo elástico como ferramenta para avaliação da hidratação da magnésia em concretos refratários.	57
4.1.3	Fontes de magnésia e seu potencial para produção de concretos refratários espinelizados in-situ	76
4.1.4	Hidratação da magnésia e seu efeito ligante em concretos refratários sem cimento	89
4.1.5	Concretos contendo magnésia e ácido acético	103
4.2	Parte B: medidas do módulo elástico em temperaturas elevadas como ferramenta para o desenvolvimento de concretos refratários	125
4.2.1	Concretos aluminosos ligados por CAC	125
4.2.2	Concretos ligados por CAC e contendo fontes distintas de MgO.....	139

4.2.3	Concretos aluminosos contendo magnésia e mineralizadores...	164
4.3	Parte C: Tópico complementar – Medidas do módulo elástico a quente para o desenvolvimento de concretos avançados.....	225
4.3.1	Concretos avançados ligados por CAC ou nano-ligados	225
4.3.2	Concretos avançados contendo alto teor de carbono	232
5	Conclusões	239
6	Sugestões para trabalhos futuros	241
7	referências Bibliográficas	243

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Porcentagem de $Mg(OH)_2$ formado em função da temperatura para hidratação de uma fonte de magnésia calcinada ($5,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) em água ou solução hidratante $0,1 \text{ mol/L}$ por 30 minutos [30].....	17
Tabela 3.1 Propriedades físicas e composição química das fontes de magnésia selecionadas.	36
Tabela 3.2 Composições dos concretos refratários contendo cimento de aluminato de cálcio (CAC) e sem magnésia.	37
Tabela 3.3 Composições dos concretos refratários contendo cimento de aluminato de cálcio (CAC) e magnésia (SM, MC ou MC1).	38
Tabela 3.4 Composições dos concretos refratários sem cimento e contendo magnésia (SM, MC ou MC1).	38
Tabela 3.5 Teor de água adicionado nos concretos refratários.	39
Tabela 3.6 Teores de aditivos e água adicionados à formulação sem cimento e sem microssílica (0C0S)	40
Tabela 3.7 Composição do concreto refratário contendo cimento de aluminato de cálcio (CAC), sem magnésia e microssílica.	48
Tabela 3.8 Composições dos concretos refratários contendo CAC, magnésia (SM ou MC) e mineralizadores.....	48
Tabela 3.9 Composições dos concretos refratários ligados por CAC, alumina coloidal ou sílica coloidal contendo um aditivo sinterizante.	52
Tabela 3.10 Composições dos concretos refratários contendo alto teor de carbono.	53
Tabela 4.1 Compostos de fases sólidas secundárias e temperatura de formação de líquido previstas para o sinter de magnésia considerando-se o sistema $MgO-CaO-SiO_2$ [13].	93
Tabela 4.2 Concentração molar de equilíbrio estimada em uma solução de íons Mg^{2+} em função do pH [34].	116
Tabela 4.3 Composição da matriz (partículas $<100 \mu\text{m}$) dos concretos 6C0S e 6C1S.	135

Tabela 4.4 Composição da matriz (partículas <100 µm) dos concretos SM-6C1S e SM-0C1S.	154
Tabela 4.5 Composição de fases da matriz (partículas < 100 µm) dos concretos contendo MgO (SM ou MC) e 2-6%-p de CAC (2C1S, 4C1S e 6C1S) a 1200°C e 1500°C obtidas por simulação utilizando-se o programa FactSage TM.	161
Tabela 4.6 Composição da fase líquida gerada na matriz (partículas < 100 µm) dos concretos contendo MgO (SM ou MC) e 2-6%-p de CAC (2C1S, 4C1S e 6C1S) a 1500°C obtidas por simulação utilizando-se o programa FactSage TM.	161
Tabela 4.7 Composição de fases dos concretos contendo MgO (SM ou MC) e 2-6%-p de CAC (2C1S, 4C1S e 6C1S) a 1200°C e 1500°C obtidas por simulação termodinâmica utilizando-se o programa FactSage TM.	162
Tabela 4.8 Composição de fases do concreto contendo MgO (SM ou MC) e sem cimento (0C1S) e da matriz (partículas < 100 µm) a 1200°C e 1500°C obtidas por simulação termodinâmica utilizando-se o programa FactSage TM.	163
Tabela 4.9 Composição da matriz (partículas <100 µm) do concreto SM-6CF.	173
Tabela 4.10 Composição da matriz (partículas <100 µm) do concreto SM-6CB.	196
Tabela 4.11 Composição da matriz (partículas <100 µm) do concreto SM-6CT.	214
Tabela 4.12 Resultados da análise quantitativa de DRX para amostras queimadas em diferentes temperaturas (o desvio padrão médio foi próximo ± 1%).	234

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Representação da microestrutura de um concreto refratário [11].	6
Figura 2.2 Estrutura cristalina do espinélio [15].	7
Figura 2.3 Representação esquemática da expansão gerada devido à hidratação da magnésia e o aspecto visual das trincas formadas num concreto refratário.....	8
Figura 2.4 Mecanismos de hidratação do óxido de magnésio entre 135°C e 200°C: (a) monocristais e (b) policristais [2,4].....	10
Figura 2.5 Hidratação da magnésia cáustica em suspensões aquosas para diferentes temperaturas: (a) concentração de íons Mg^{2+} na solução e (b) cinética da reação [22].	13
Figura 2.6 Efeito do tamanho de partículas de MgO na acomodação da expansão volumétrica gerada pela hidratação da magnésia (adaptado de [29]).	14
Figura 2.7 Micrografia do sínter de magnésia hidratado: a) em água pura (partículas esféricas); b) em solução de acetato de magnésio (pequenas placas) [31].....	16
Figura 2.8 Mapa da morfologia de nano-partículas de $Mg(OH)_2$ em diferentes temperaturas e valores de pH para o processo de crescimento hidrotérmico [35].	18
Figura 2.9 Mapa da morfologia de nano-partículas de $Mg(OH)_2$ em diferentes temperaturas e valores de pH para o crescimento em solução aquosa [36]....	19
Figura 2.10 Mecanismo de formação de espinélio proposto por Wagner [37]. A linha tracejada indica a interface original entre a alumina e a magnésia.	20
Figura 2.11 (a) Tensão de tração uniaxial (σ_z) aplicada a um cubo sólido com aresta inicial igual a l_0 e (b) curva da tensão axial versus deformação axial [41].	22
Figura 2.12 (a) Tensão de cisalhamento (τ) aplicada a um cubo sólido com aresta inicial igual a l_0 e (b) curva da tensão de cisalhamento versus deformação de cisalhamento [41].	23

Figura 2.13 Módulo de Young em função da temperatura para policristais de alumina e magnésia [49].....	27
Figura 2.14 Comparação entre o módulo elástico obtido por meio método dinâmico e estático para um refratário de magnésia em função da temperatura [50].	28
Figura 2.15 Evolução do módulo de Young com a temperatura para um refratário de alumina/carbono [52].....	30
Figura 2.16 Micrografias de um modelo de compósito refratário constituído por uma matriz vítrea contendo 15 %-vol de inclusões de alumina aproximadamente esféricas: a) $\Delta\alpha < 0$ ($\alpha_m < \alpha_p$); b) $\Delta\alpha > 0$ ($\alpha_m > \alpha_p$) [52,54]...	31
Figura 2.17 Representação esquemática das tensões térmicas internas desenvolvidas durante o estágio de resfriamento de uma matriz isotrópica e infinita envolvendo uma inclusão esférica [52,54].	32
Figura 2.18 Módulo de Young em função da temperatura para concretos aluminosos contendo 12,5 %-p de cimento de aluminato de cálcio curados a 20°C. a) sem microsilica; b) contendo 1 %-p de microsilica [56].	33
Figura 3.1 Equipamento Scanelastic para avaliação do módulo elástico à temperatura ambiente por meio do método de varredura de frequências.	42
Figura 3.2 Equipamento para medidas de módulo elástico em temperaturas elevadas (até 1400°C) por meio do método da varredura de frequências.	49
Figura 4.1 (a) Tempo de neutralização em função da área superficial da fonte de MgO e (b) perda de massa em função da temperatura para as suspensões aquosas de sínter de magnésia (SM) e magnésias cáusticas (MC e MC1) a 50°C por 1 hora.	56
Figura 4.2 Módulo elástico e resistência mecânica (compressão diametral) em função do tempo de cura para concretos contendo: a) MC1, sem cimento (MC1-0C1S) ou contendo CAC (MC1-6C1S); b) SM, sem cimento (SM-0C1S) ou contendo CAC (SM-6C1S); c) CAC e sem MgO (6C1S).	59
Figura 4.3 Porosidade aparente e expansão volumétrica aparente em função do tempo de cura para concretos contendo: a) MC1, sem cimento (MC1-0C1S) ou contendo CAC (MC1-6C1S); b) SM, sem cimento (SM-0C1S) ou contendo CAC (SM-6C1S); c) CAC e sem MgO (6C1S).....	62

Figura 4.4 Perda de água acumulada ($W_{\text{acumulada}}$) em função do tempo de cura para os concretos sem cimento (MC1-0C1S e SM-0C1S) e contendo CAC (MC1-6C1S, SM-6C1S e 6C1S).....	63
Figura 4.5 Aspectos visuais do concreto MC1-6C1S após 6 e 7 dias de cura a 50°C em ambiente saturado. Corpo de prova com dimensões aproximadas de 150 x 25 x 25 mm ³	64
Figura 4.6 Módulo elástico e resistência mecânica após 1 dia de cura e após secagem a 110°C, 300°C ou 350°C e 650°C para concretos contendo: a) MC1, sem cimento (MC1-0C1S) ou contendo CAC (MC1-6C1S); b) SM, sem cimento (SM-0C1S) ou contendo CAC (SM-6C1S); c) CAC e sem MgO (6C1S).....	66
Figura 4.7 Porosidade aparente após 1 dia de cura e após secagem a 110°C, 300°C ou 350°C e 650°C para os concretos sem cimento (MC1-0C1S e SM-0C1S) ou contendo CAC (MC1-6C1S, SM-6C1S e 6C1S).	67
Figura 4.8 Aspectos visuais dos concretos MC1-0C1S e MC1-6C1S após um dia de cura (50°C) e um dia de secagem a 110°C. Corpo de prova cilíndrico com dimensões aproximadas de 40 mm x 40 mm.	67
Figura 4.9 Teor de água removido (W_D) após 1 dia de cura a 50°C e após secagem a 110°C, 300°C ou 350°C e 650°C para os concretos sem cimento (MC1-0C1S e SM-0C1S) ou contendo CAC (MC1-6C1S, SM-6C1S e 6C1S).	69
Figura 4.10 Grau de hidratação do MgO dos concretos após 1 dia de cura a 50°C e após 1 dia de secagem a 110°C para os concretos sem cimento (MC1-0C1S e SM-0C1S) ou contendo CAC (MC1-6C1S e SM-6C1S).....	71
Figura 4.11 Velocidade de secagem em função da temperatura da amostra para diferentes períodos de cura (1 e 3 ou 7 dias) e após 1 dia de secagem a 110°C para concretos: a) MC1, sem cimento (MC1-0C1S) ou contendo CAC (MC1-6C1S); b) SM, sem cimento (SM-0C1S) ou contendo CAC (SM-6C1S); c) CAC e sem MgO (6C1S).....	73
Figura 4.12 Perda de massa em função da temperatura da amostra para diferentes períodos de cura (1 e 3 ou 7 dias) e após 1 dia de secagem a 110°C para concretos contendo: a) MC1, sem cimento (MC1-0C1S) ou contendo CAC (MC1-6C1S); b) SM, sem cimento (SM-0C1S) ou contendo CAC (SM-6C1S); c) CAC e sem MgO (6C1S).....	74

Figura 4.13 Taxa de secagem em função da temperatura da amostra para concretos contendo diferentes teores de cimento (6C1S, 4C1S, 2C1S ou 0C1S), com ou sem MgO após 1 dia de cura a 50°C e 1 dia de secagem a 110°C: a) sem MgO; b) contendo SM; c) contendo MC e d) contendo MC1. ...	78
Figura 4.14 Módulo elástico em função do tempo de cura para concretos contendo diferentes teores de cimento (6C1S, 4C1S, 2C1S ou 0C1S), com ou sem MgO: a) sem MgO; b) contendo SM; c) contendo MC e d) contendo MC1.	82
Figura 4.15 Porosidade aparente em função do tempo de cura para concretos contendo diferentes teores de cimento (6C1S, 4C1S, 2C1S ou 0C1S), com ou sem MgO: a) sem MgO; b) contendo SM; c) contendo MC e d) contendo MC1.	83
Figura 4.16 Aspecto visual dos concretos contendo MC1 e diferentes teores de cimento (6C1S, 4C1S, 2C1S e 0C1S) após 7 dias de cura a 50°C em ambiente saturado.....	84
Figura 4.17 Resistência mecânica (compressão diametral) em função do tempo de cura para os concretos contendo diferentes teores de cimento (6C1S, 4C1S, 2C1S ou 0C1S) e fontes MgO: a) contendo SM e b) contendo MC.	85
Figura 4.18 Módulo elástico em função da porosidade aparente para concretos contendo diferentes teores de cimento (6C1S, 4C1S, 2C1S ou 0C1S), com ou sem MgO após 1 dia de cura e após secagem a 110°C, 350°C e 650°C: a) sem MgO; b) contendo SM; c) contendo MC e d) contendo MC1.....	87
Figura 4.19 (a) Módulo elástico; (b) porosidade aparente e (c) perda de água acumulada em função do tempo de cura para os concretos contendo diferentes fontes de magnésia (SM, MC ou MC1) e sem microssílica (0C0S).....	91
Figura 4.20 Módulo elástico em função do tempo de cura para os concretos contendo diferentes fontes de magnésia (SM, MC ou MC1) e teores de microssílica distintos: a) 1 %-p (0C1S); b) 2 %-p (0C2S) e c) 4 %-p (0C4S)....	96
Figura 4.21 Porosidade aparente em função do tempo de cura para os concretos contendo diferentes fontes de magnésia (SM, MC ou MC1) e teores de microssílica distintos: a) 1 %-p (0C1S); b) 2 %-p (0C2S) e c) 4 %-p (0C4S).	97

Figura 4.22 Taxa de secagem em função da temperatura da amostra após 1 dia de cura a 50°C para os concretos contendo magnésia cáustica MC1 e teores de microsilica distintos (0C0S, 0C1S, 0C2S ou 0C4S).	98
Figura 4.23 Perda de água acumulada em função do tempo de cura para os concretos contendo síter de magnésia (SM) e teores distintos de microsilica (0C0S, 0C1S, 0C2S ou 0C4S).	101
Figura 4.24 Módulo elástico e porosidade aparente em função do tempo de cura para o concreto contendo 6 %-p de CAC, 1 %-p de microsilica e sem magnésia.	103
Figura 4.25 Módulo elástico em função do tempo de cura para concretos sem cimento e sem microsilica (0C0S) contendo diferentes teores de ácido acético (AAc; 0, 0,1 ou 0,2%-p) e fontes de MgO distintas: a) síter de magnésia (SM) ou b) magnésia cáustica (MC1).	105
Figura 4.26 Velocidade de secagem em função da temperatura da amostra após 1, 3, 5 e 7 dias de cura para concretos sem cimento e sem microsilica (0C0S) e contendo fontes de MgO distintas: a) síter de magnésia (SM) ou b) magnésia cáustica (MC1). As amostras foram aquecidas até 800°C utilizando-se uma taxa de 5°C/min.	107
Figura 4.27 Grau de hidratação da magnésia em função do teor de ácido acético para concretos sem cimento e sem microsilica (0C0S) e contendo síter de magnésia (SM) ou magnésia cáustica (MC1) após 1 dia de cura a 50°C. Calculado a partir dos resultados de termogravimetria utilizando-se taxa de aquecimento de 5°C/min.	108
Figura 4.28 Micrografias do concreto MC1-0C0S sem ácido acético após 1 dia de cura e 1 dia de secagem a 110°C evidenciando a morfologia das partículas de hidróxido de magnésio formadas na matriz.	109
Figura 4.29 Micrografias do concreto MC1-0C0S contendo 0,2%-p de ácido acético após 1 dia de cura e 1 dia de secagem a 110°C evidenciando a morfologia das partículas de hidróxido de magnésio formadas na matriz.	110
Figura 4.30 Micrografias dos cristais de Mg(OH) ₂ obtidos a partir da hidratação da magnésia cáustica (MC1) em suspensão aquosa a 50°C por 1 hora.	112

Figura 4.31 Micrografias dos cristais de $Mg(OH)_2$ obtidos a partir da hidratação da magnésia cáustica (MC1) em solução 0,2 mol/L de ácido acético a 50°C por 1 hora.	113
Figura 4.32 Micrografias dos cristais de $Mg(OH)_2$ obtidos a partir da hidratação da magnésia cáustica (MC1) em solução 0,2 mol/L de ácido acético a 50°C por 10 minutos.	114
Figura 4.33 pH em função do tempo de mistura das suspensões de magnésia cáustica / água (MC1) e magnésia cáustica e uma solução 0,2M de ácido acético (MC1 0,2M AAc).....	115
Figura 4.34 Ilustração da estrutura em camadas do hidróxido de magnésio.	117
Figura 4.35 Perda de massa em função da temperatura da amostra após 1 dia de cura a 50°C para concretos sem cimento e sem microssílica (OC0S) contendo diferentes teores de ácido acético (AAc; 0, 0,1 ou 0,2%-p) e fontes de MgO distintas: a) sinter de magnésia (SM) ou b) magnésia cáustica (MC1). As amostras foram aquecidas até 800°C utilizando-se uma taxa de 20°C/min. ..	119
Figura 4.36 Módulo elástico em função da temperatura da amostra para concretos sem cimento e sem microssílica (OC0S) contendo 0,2%-p de ácido acético (AAc), fibras de polipropileno (PP; 0, 0,05 ou 0,1%-p) e fontes de MgO: a) sinter de magnésia (SM) ou b) magnésia cáustica (MC1).....	120
Figura 4.37 Perda de massa em função da temperatura da amostra após 1 dia de cura a 50°C para concretos sem cimento e sem microssílica (OC0S) contendo 0,2%-p de ácido acético (AAc), fibras de polipropileno (PP; 0, 0,05 ou 0,1%-p) e fontes de MgO: a) sinter de magnésia (SM) ou b) magnésia cáustica (MC1). As amostras foram aquecidas até 800°C utilizando-se uma taxa de 20°C/min.....	121
Figura 4.38 Módulo elástico após 1 dia de cura a 50°C e secagem a 110°C ou 650°C para concretos sem cimento e sem microssílica (OC0S) contendo 0,2%-p de ácido acético (AAc), fibras de polipropileno (PP; 0, 0,05 ou 0,1%-p) e fontes de MgO: a) sinter de magnésia (SM) ou b) magnésia cáustica (MC1).....	122
Figura 4.39 Porosidade aparente após 1 dia de cura a 50°C e secagem a 110°C ou 650°C para concretos sem cimento e sem microssílica (OC0S) contendo 0,2%-p de ácido acético (AAc), fibras de polipropileno (PP; 0, 0,05 ou	

0,1%-p) e fontes de MgO: a) sinter de magnésia (SM) ou b) magnésia cáustica (MC1).....	123
Figura 4.40 Imagem da superfície das amostras após 1 dia de cura e secagem a 650°C para concretos sem cimento e sem microsilica (0C0S) contendo 0,2%-p de ácido acético (AAc), fibras de polipropileno (PP; 0, 0,05 ou 0,1%-p) e fontes de MgO: (a-c) sinter de magnésia (SM) ou (d-f) magnésia cáustica (MC1).....	124
Figura 4.41 Módulo elástico em função da temperatura para os concretos contendo: (a) 2-6%-p de CAC e 1%-p de microsilica (2C1S, 4C1S e 6C1S); (b) 6%-p de CAC e sem microsilica (6C0S) obtidos após secagem a 110°C por 24h. Os números I a VI indicam as regiões distintas consideradas durante a análise dos resultados.	127
Figura 4.42 Segundo ciclo térmico de medidas do módulo elástico em função da temperatura para concretos contendo: (a) 2-6%-p de CAC e 1%-p de microsilica (2C1S, 4C1S e 6C1S); (b) 6%-p de CAC e sem microsilica (6C0S). Os números I e II indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados.....	130
Figura 4.43 Difratogramas de raios X após o segundo ciclo térmico (30-1400°C) de medidas de E para concretos 6C1S e 6C0S. Fases: (1) A; (3) CA ₂ ; (4) CA ₆ ; (6) C ₂ AS (onde A = Al ₂ O ₃ ; C = CaO e S = SiO ₂)......	131
Figura 4.44 Expansão térmica (a) e taxa de variação dimensional (b) em função da temperatura e tempo para os concretos contendo 2-6%-p de CAC e 1%-p de microsilica (2C1S, 4C1S e 6C1S) e 6%-p de CAC e sem microsilica (6C0S).	132
Figura 4.45 Porosidade aparente (a) e variação percentual da porosidade (b) em função da temperatura de queima para os concretos contendo 2-6%-p de CAC e 1%-p de microsilica (2C1S, 4C1S e 6C1S) e 6%-p de CAC e sem microsilica (6C0S). As amostras foram queimadas e mantidas na temperatura avaliada por 5h.....	134
Figura 4.46 Difratogramas de raios X da matriz dos concretos refratários 6C1S e 6C0S após secagem a 110°C (a) e queima em diferentes temperaturas (b-e) com patamar de 5h. Fases: (1) A; (2) CA; (3) CA ₂ ; (4) CA ₆ ; (5) C ₃ AS ₂ H ₂ ; (6)	

C_2AS ; (7) C_3AH_6 ; (8) AH_3 e (9) $C_{12}A_7$ (onde $A = Al_2O_3$; $C = CaO$; $S = SiO_2$ e $H = H_2O$).....	137
Figura 4.47 Variação percentual do módulo elástico em função da temperatura para concretos 6C1S e 6C0S.....	138
Figura 4.48 Módulo elástico (a) e variação percentual de E (b) em função da temperatura. (a) concretos contendo SM e 2-6%-p de CAC (2C1S, 4C1S e 6C1S); e (b) 6%-p de CAC com ou sem SM (SM-6C1S e 6C1S). Os números I a VI indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados. ...	140
Figura 4.49 Módulo elástico em função da temperatura para concretos contendo MC e 6%-p de CAC (6C1S). Os números I a VI indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados.....	143
Figura 4.50 Módulo elástico em função da temperatura para concretos contendo: SM ou MC e sem cimento (0C1S). Os números I a V indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados.....	144
Figura 4.51 Segundo ciclo térmico de medidas do módulo elástico em função da temperatura para concretos contendo: (a) SM e 2-6%-p de CAC (2C1S, 4C1S e 6C1S); (b) MC e 6%-p de CAC (6C1S); (c) SM ou MC e sem CAC (0C1S). Os números I e II indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados.	145
Figura 4.52 Difractogramas de raios X após o segundo ciclo de medidas de E para concretos contendo (a-d) SM e 2-6%-p de CAC ou MC e 6%-p de CAC (2C1S, 4C1S e 6C1S); (e-f) SM ou MC e sem cimento (0C1S). Fases: (1) A; (2) MA; (3) CA_6 ; (4) CA_2 e (6) C_2AS (onde $A = Al_2O_3$; $C = CaO$; $M = MgO$ e $S = SiO_2$)......	146
Figura 4.53 Processo de formação de espinélio e efeito de Kirkendall [102].	147
Figura 4.54 Expansão térmica linear em função da temperatura e tempo para concretos contendo: (a) SM e 2-6%-p de CAC ou MC e 6%-p de CAC (2C1S, 4C1S e 6C1S); (b) SM ou MC e sem CAC (0C1S).....	148
Figura 4.55 Taxa de variação dimensional em função da temperatura e tempo para concretos contendo: (a) SM e 2-6%-p de CAC ou MC e 6%-p de CAC (2C1S, 4C1S e 6C1S); (b) SM ou MC e sem CAC (0C1S).....	149

- Figura 4.56 Imagens da superfície das amostras obtidas após o segundo ciclo do teste de módulo elástico a quente: (a-b) MC-6C1S e (c-d) MC-0C1S. 151
- Figura 4.57 Porosidade aparente em função da temperatura de queima para concretos contendo: (a) SM e 2-6%-p de CAC ou MC e 6 %-p de CAC (2C1S, 4C1S e 6C1S); (b) SM ou MC e sem CAC (0C1S). As amostras foram queimadas e mantidas na temperatura avaliada por 5h. 152
- Figura 4.58 Variação da porosidade aparente em função de algumas faixas de temperatura de queima para concretos contendo: (a) SM e 2-6%-p de CAC ou MC e 6%-p de CAC (2C1S, 4C1S e 6C1S); (b) SM ou MC e sem CAC (0C1S). 153
- Figura 4.59 Difrátogramas de raios X da matriz do concreto SM-6C1S após secagem a 110°C (a) e queima em diferentes temperaturas (b-e) com patamar de 5h. Fases: (1) A; (2) MA; (4) CA₂; (5) C₃AS₂H₂; (6) C₂AS; (7) M; (10) AH₃; (11) C₃AH₆; (12) C₁₂A₇ e (13) CA (onde A = Al₂O₃; C=CaO; M = MgO, S = SiO₂ e H = H₂O). 155
- Figura 4.60 Energia livre de Gibbs para formação de MgAl₂O₄, CA₂ (CaAl₄O₇) e CA₆ (CaAl₁₂O₁₉) em função da temperatura considerando-se as reações indicadas na figura (1 a 3). Calculado utilizando-se o software FactSage TM. 157
- Figura 4.61 Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema Al₂O₃-CaO [105]. 157
- Figura 4.62 Variação percentual do módulo elástico em função da temperatura para concretos contendo fontes de magnésia distintas (SM ou MC) e: (a) 6 %-p de CAC (6C1S); (b) sem CAC (0C1S). 158
- Figura 4.63 Difrátogramas de raios X da matriz do concreto SM-1S após secagem a 110°C (a) e queima em diferentes temperaturas (b-e) com patamar de 5h. Fases: (1) A; (2) MA; (7) M; (8) B e (9) M₂S (onde A = Al₂O₃; M = MgO; S = SiO₂ e B = Mg(OH)₂). 160
- Figura 4.64 Módulo elástico em função da temperatura para os concretos contendo 1%-p de MgF₂ e: (a) sínter de magnésia (SM-6CF); (b) magnésia cáustica (MC-6CF). Os números I a V indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados. 166

- Figura 4.65 Variação percentual do módulo elástico (a) e segundo ciclo térmico de medidas de E (b) em função da temperatura para os concretos contendo 1%-p de MgF_2 e sínter de magnésia (SM-6CF) ou magnésia cáustica (MC-6CF). Os números I a III indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados. 167
- Figura 4.66 Difratoformas de raios X dos concretos contendo 1%-p de MgF_2 e sínter de magnésia (SM-6CF) ou magnésia cáustica (MC-6CF) após o segundo ciclo de medidas de E até 1400°C. Fases: (1) A; (2) MA; (3) CA_2 e (4) CA_6 , onde A = Al_2O_3 ; C = CaO e M = MgO..... 168
- Figura 4.67 Expansão térmica (a) e taxa de variação dimensional (b) em função da temperatura e tempo para os concretos contendo 1%-p de MgF_2 e sínter de magnésia (SM-6CF) ou magnésia cáustica (MC-6CF). Os resultados obtidos para as composições SM-6C1S e MC-6C1S foram adicionados como uma referência para comparação..... 169
- Figura 4.68 Imagem da superfície das amostras obtidas após o segundo ciclo de medidas do módulo elástico a quente até 1400°C: a) SM-6CF e b) MC-6CF. 170
- Figura 4.69 Porosidade aparente (a) e variação percentual da porosidade (b) em função da temperatura de queima para os concretos contendo 1%-p de MgF_2 e sínter de magnésia (SM-6CF) ou magnésia cáustica (MC-6CF). As amostras foram queimadas e mantidas na temperatura avaliada por 5h. 171
- Figura 4.70 Difratoformas de raios X do concreto contendo SM-6CF após tratamento térmico em diferentes temperaturas (800°C, 1000°C, 1200°C e 1500°C) utilizando-se patamar de 5hs. Fases: (1) A; (2) M; (3) MA; (4) F; (5) CA; (6) $C_{12}A_7$; (7) CA_2 e (8) = CA_6 , onde A = Al_2O_3 ; C = CaO; M = MgO e F = CaF_2 172
- Figura 4.71 Difratoformas de raios X da matriz do concreto contendo SM-6CF após secagem a 110°C (a) e queima em diferentes temperaturas (b-e) utilizando-se patamar de 5hs. Fases: (1) A; (2) M; (3) C_3AH_6 ; (4) AH_3 ; (5) MgF_2 ; (6) F; (7) MA e (8) $C_{12}A_7$, onde A = Al_2O_3 ; C = CaO; M = MgO e F = CaF_2 174

Figura 4.72 Perda de massa em função da temperatura para o fluoreto de magnésio em atmosfera oxidante (ar sintético = 80% O ₂ e 20% N ₂). Taxa de aquecimento de 10°C/min.....	175
Figura 4.73 Energia livre de Gibbs em função da temperatura para a reação entre o MgF ₂ e N _{2(g)} , O _{2(g)} e H ₂ O _(g) . Seta indicando a temperatura de formação de líquido. Calculado utilizando-se o software FactSage TM.....	176
Figura 4.74 Energia livre de Gibbs em função da temperatura para a reação entre o gás HF e os óxidos de alumínio, magnésio e cálcio no estado sólido. Seta indicando a temperatura de formação de líquido ou gás. Calculado utilizando-se o software FactSage TM.	181
Figura 4.75 Energia livre de Gibbs em função da temperatura para a reação de hidrólise do fluoreto de magnésio e cálcio. Seta indicando a temperatura de formação de líquido. Calculado utilizando-se o software FactSage TM.....	182
Figura 4.76 Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema MgF ₂ -MgO calculado utilizando-se o software FactSage TM.	183
Figura 4.77 Diagrama parcial de equilíbrio de fases para o sistema MgF ₂ - Al ₂ O ₃ [110].	184
Figura 4.78 Diagrama parcial de equilíbrio de fases para os sistema MgF ₂ - CaO [110].	184
Figura 4.79 Mecanismo proposto para a atuação do MgF ₂ em concretos refratários do sistema Al ₂ O ₃ -MgO-CaO.....	187
Figura 4.80 Módulo elástico em função da temperatura para os concretos contendo 1%-p de boro-magnésio e: (a) sínter de magnésia (SM-6CB); (b) magnésia cáustica (MC-6CB). Os números I a V indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados.	189
Figura 4.81 Variação percentual do módulo elástico (a) e segundo ciclo térmico de medidas de E em função da temperatura para os concretos contendo 1%-p de boro-magnésio e sínter de magnésia (SM-6CB) ou magnésia cáustica (MC-6CB). Os números I a III indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados.....	190
Figura 4.82 Difratogramas de raios X dos concretos contendo 1 %-p de boro-magnésio e sínter de magnésia (SM-6CB) ou magnésia cáustica (MC-6CB)	

- após o segundo ciclo de medidas de E até 1400°C. Fases: (1) A; (2) MA; (3) CA₆ e (4) C₃B, onde A = Al₂O₃; C = CaO; M = MgO e B = B₂O₃..... 191
- Figura 4.83 Expansão térmica (a) e taxa de variação dimensional (b) em função da temperatura e tempo para os concretos contendo 1%-p de boro-magnésio e sínter de magnésia (SM-6CB) ou magnésia cáustica (MC-6CB). Os resultados obtidos para as composições SM-6C1S e MC-6C1S foram adicionados como uma referência para comparação..... 193
- Figura 4.84 Imagem da superfície das amostras obtidas após o segundo ciclo do teste de módulo elástico a quente: a) SM-6CB e b) MC-6CB..... 194
- Figura 4.85 Porosidade aparente (a) e variação percentual da porosidade (b) em função da temperatura de queima para os concretos contendo e 1 %-p de boro-magnésio e sínter de magnésia (SM-6CB) ou magnésia cáustica (MC-6CB). 195
- Figura 4.86 Difrátogramas de raios X do concreto contendo SM-6CB após tratamento térmico em diferentes temperaturas (800°C, 1000°C, 1200°C e 1500°C). Fases: (1) A; (2) MA; (3) CA₆; (4) C₃B; (6) M; (7) C₁₂A₇; (8) CA e (9) CA₂, onde A = Al₂O₃; C = CaO; M = MgO e B = B₂O₃. 196
- Figura 4.87 Difrátogramas de raios X da matriz do concreto SM-6CB após secagem a 110°C (a) e queima em diferentes temperaturas (b-e). Fases: (1) A; (2) MA; (3) CA₆; (4) C₃B; (5) AH₃; (6) M; (7) C₁₂A₇; (8) CA; (9) CA₂; (10) M₂B; (11) M₃B e (12) C₃AH₆ e, onde A = Al₂O₃; C = CaO; M = MgO; B = B₂O₃ e H = H₂O..... 197
- Figura 4.88 Difrátograma de raios X da fonte de boro-magnésio utilizada como mineralizador. Fases: M = MgO e B = B₂O₃. 199
- Figura 4.89 Perda de massa em função da temperatura para a fonte de boro-magnésio utilizada como mineralizador. Taxa de aquecimento 10°C/min..... 199
- Figura 4.90 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema B₂O₃-MgO [105]. 200
- Figura 4.91 Diagramas isotérmicos do sistema CaO-MgO-B₂O₃ obtidos a partir do programa FactSage TM: a) 800°C; b) 1000°C; c) 1200°C e d) 1500°C. A composição do concreto foi representada pelo ponto P (72,3 %-p MgO, 21,7 %-p CaO e 6 %-p B₂O₃) e a área hachurada na cor vermelho em (a) indica as formulações onde a fase Mg₃B₂O₃ também seria formada no equilíbrio para

composições contendo até 10 %-p de B_2O_3 (área hachurada azul + vermelho).	201
Figura 4.92 Representação esquemática do mecanismo de mineralização: (a) partículas finas de MgO e B_2O_3 dispersas entre grãos de alumina, (b) dissolução do MgO no líquido de borato e formação de espinélio na superfície do Al_2O_3 , (c) dissolução da alumina no líquido contendo B e Mg, molhando todos os grãos e precipitando $MgAl_2O_4$, (d) retração da alumina e crescimento do espinélio formando uma rede. E = $MgAl_2O_4$; B = B_2O_3 ; M = MgO; A = Al_2O_3 ; L_1 = líquido de B_2O_3 e Mg e L_2 = líquido contendo B_2O_3 , Al e Mg [38].	203
Figura 4.93 Módulo elástico em função da temperatura para os concretos contendo 1%-p de TiO_2 e: (a) sínter de magnésia (SM-6CT); (b) magnésia cáustica (MC-6CT). Os números I a IV indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados.	206
Figura 4.94 Variação percentual do módulo elástico (a) e segundo ciclo térmico de medidas de E em função da temperatura para os concretos contendo 1%-p de TiO_2 e sínter de magnésia (SM-6CT) ou magnésia cáustica (MC-6CT)....	207
Figura 4.95 Difractogramas de raios X dos concretos contendo fontes distintas de magnésia (SM ou MC) e 1 %-p de TiO_2 após o segundo ciclo do teste de módulo elástico a 1400°C. Fases: (1) A; (2) MA; (3) CA_6 ; (5) M e (6) CT, onde A = Al_2O_3 ; C = CaO; M = MgO e T = TiO_2	208
Figura 4.96 Expansão térmica (a) e taxa de variação dimensional (b) em função da temperatura e tempo para os concretos contendo 1%-p de TiO_2 e sínter de magnésia (SM-6CT) ou magnésia cáustica (MC-6CT). Os resultados obtidos para as composições SM-6C1S e MC-6C1S foram adicionados como uma referência para comparação.	209
Figura 4.97 Imagem da superfície das amostras após o segundo ciclo de medidas de E para os concretos: (a e b) SM-6CT; (c e d) MC-6CT.....	210
Figura 4.98 Porosidade aparente (a) e variação percentual da porosidade (b) em função da temperatura de queima para os concretos contendo e 1 %-p de TiO_2 e sínter de magnésia (SM-6CT) ou magnésia cáustica (MC-6CT).....	212
Figura 4.99 Difractogramas de raios X do concreto SM-6CT após tratamento térmico em diferentes temperaturas (800°C, 1000°C, 1200°C e 1500°C). Fases:	

(1) A; (2) MA; (3) CA ₆ ; (5) M; (6) CT; (7) T; (8) C ₁₂ A ₇ ; (9) CA e (10) CA ₂ , onde A = Al ₂ O ₃ ; C = CaO; M = MgO e T = TiO ₂	213
Figura 4.100 Difractogramas de raios X da matriz do concreto SM-6CT após secagem a 110°C (a) e queima em diferentes temperaturas (b-e). Fases: (1) A; (2) MA; (3) CA ₆ ; (4) C ₃ AH ₆ ; (5) M; (6) CT; (7) T; (8) C ₁₂ A ₇ ; (9) CA; (10) CA ₂ e (11) AH ₃ (onde A = Al ₂ O ₃ ; C = CaO; M = MgO; T = TiO ₂ e H = H ₂ O).....	215
Figura 4.101 Difractograma de raios X do TiO ₂ adicionado aos concretos.	216
Figura 4.102 Energia livre de Gibbs para a formação de fases nos sistemas CaO-TiO ₂ , MgO-TiO ₂ e Al ₂ O ₃ -TiO ₂ . Calculado utilizando-se o programa FactSage TM.	217
Figura 4.103 Diagrama de fases do sistema MgO-Al ₂ O ₃ -TiO ₂ [122]. P (61,5 %-p Al ₂ O ₃ , 33 %-p MgO e 5,5 %-p TiO ₂): composição da matriz do concreto contendo magnésia (SM ou MC), 6%-p de CAC e 1%-p de TiO ₂ (6CT) considerando-se as partículas < 100 µm.....	218
Figura 4.104 Efeito da dopagem com titânio nos picos de difração do MgAl ₂ O ₄ e Al ₂ O ₃ no concreto (a e b) e MgAl ₂ O ₄ na matriz (c) para a formulação SM-6CT. O ângulo de 2θ indicado para os planos cristalinos (311) do espinélio e (113) da alumina foram retirados dos dados de difração PDF 01-070-5187 e PDF 01-070-5679, respectivamente.	220
Figura 4.105 Módulo elástico em função da temperatura para os concretos contendo sínter de magnésia e 1%-p de diferentes aditivos: (a) microssílica (SM-6C1S); (b) MgF ₂ (SM-6CF); (c) boro-magnésio (SM-6CB); ou (d) TiO ₂ (SM-6CT).	222
Figura 4.106 Segundo ciclo de medidas do módulo elástico em função da temperatura para os concretos contendo sínter de magnésia e 1%-p de diferentes aditivos: (a) microssílica (SM-6C1S); (b) MgF ₂ (SM-6CF); (c) boro-magnésio (SM-6CB); ou (d) TiO ₂ (SM-6CT).....	223
Figura 4.107 Expansão térmica (a) e taxa de variação dimensional (b) em função da temperatura e tempo para os concretos contendo sínter de magnésia e 1%-p de SiO ₂ (SM-6C1S), MgF ₂ (SM-6CF), boro-magnésio (SM-6CB) ou TiO ₂ (SM-6CT).....	224

- Figura 4.108 Módulo elástico (a) e variação percentual de E (b) em função da temperatura para o concreto ligado por CAC (C) e ligado por CAC com a adição de um agente sinterizante (CAS). Para o concreto contendo o aditivo sinterizante o segundo ciclo de medidas de E também foi realizado. Os números I a IV indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados..... 227
- Figura 4.109 Módulo elástico em função da temperatura para o concreto ligado por sílica coloidal (S) e ligado por sílica coloidal com a adição de um agente sinterizante (SAS). Para o concreto contendo o aditivo sinterizante o segundo ciclo de medidas de E também foi realizado. Os números I a III indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados. 229
- Figura 4.110 Módulo elástico em função da temperatura para o concreto ligado por alumina coloidal (A) e ligado por alumina coloidal com a adição de um agente sinterizante (AAS). Para o concreto contendo o aditivo sinterizante o segundo ciclo de medidas de E também foi realizado. Os números I a III indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados. 230
- Figura 4.111 Porosidade aparente para os concretos ligados por CAC (C), sílica coloidal (S) ou alumina coloidal (A) e contendo um aditivo sinterizante (AS) para amostra queimada a 800°C e 1000°C com patamar de 5 horas.... 231
- Figura 4.112 Módulo de ruptura a quente (MRQ) para os concretos ligados por CAC (C), sílica coloidal (S) ou alumina coloidal (A) e contendo um aditivo sinterizante (AS) para teste a 800°C e 1000°C..... 232
- Figura 4.113 Módulo elástico em função da temperatura para os concretos: a) R, b) 2A, c) 2B e d) 5SBC após as etapas de cura e secagem. Os números I a IV indicam as principais transformações que ocorreram durante o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento..... 236
- Figura 4.114 Imagem superficial da amostra 2A (contendo Al_4SiC_4) obtida após as medidas de E evidenciando as trincas formadas. 237

1 INTRODUÇÃO

A utilização de concretos refratários espinelizados é de grande interesse para o setor siderúrgico, pois estes materiais apresentam excelente desempenho à corrosão por escórias básicas. A incorporação de espinélio (MgAl_2O_4) pode ser feita de duas formas distintas: como fase pré-formada ou por meio da reação *in situ* entre alumina e magnésia. Entretanto, o concreto espinelizado *in situ* possui melhores propriedades químicas, pois o MgAl_2O_4 encontra-se finamente disperso na matriz [1] e é muito mais viável economicamente que o material pré-formado.

De forma geral, a microestrutura dos concretos refratários é heterogênea e complexa. Por isto, as transformações de fase durante as etapas iniciais de processamento ou em temperaturas elevadas podem levar ao desenvolvimento de tensões nas estruturas. As diferenças entre a expansão térmica dos constituintes também resultam no surgimento de tensões termomecânicas. Como consequência, estes materiais podem sofrer uma deterioração de suas propriedades mecânicas devido à formação de microtrincas e/ou o destacamento de agregados da matriz.

Diferente dos tijolos refratários, que são queimados antes de sua utilização, a maioria dos concretos são moldados, curados e queimados *in situ*, ou seja, logo após a aplicação do material como revestimento de paredes de fornos, painéis de aço, etc. Sendo assim, tanto o processo de secagem quanto as transformações microestruturais na matriz dos concretos em temperaturas elevadas ocorrem durante o aquecimento do equipamento revestido com o refratário.

No caso dos concretos Al_2O_3 - MgO dois desafios podem ser destacados: o primeiro refere-se à hidratação da magnésia e o segundo à formação de espinélio *in situ*. O MgO hidrata-se facilmente durante a mistura, cura e secagem destes materiais, resultando na formação de brucita [$\text{Mg}(\text{OH})_2$]. Este fenômeno é acompanhado por uma expansão volumétrica, devido à diferença entre a densidade da magnésia ($\rho_{\text{MgO}} = 3,53 \text{ g/cm}^3$) e do hidróxido de

magnésio ($\rho_{\text{Mg(OH)}_2} = 2,4 \text{ g/cm}^3$), que pode não ser apropriadamente acomodada, gerando trincas ou até a completa desintegração do material [2,3,4]. Acima de 1000°C , a reação entre MgO e Al_2O_3 para a formação de MgAl_2O_4 também é expansiva e, pode causar o microtrincamento, caso não seja controlada [5].

Estas alterações microestruturais nos concretos estão diretamente relacionadas às suas propriedades elásticas e, em particular, ao módulo de Young ou módulo elástico (E), que depende do tipo de ligação química, estrutura cristalina e defeitos. Sendo assim, o uso de medidas de E à temperatura ambiente ou durante ciclos de aquecimento/resfriamento deve ser uma ferramenta apropriada e muito efetiva para desenvolvimento de refratários e para acompanhar transformações físicas e químicas que normalmente ocorrem durante o processamento, aplicação e uso destes materiais.

Com relação à determinação do módulo de Young, os métodos dinâmicos mostram-se mais adequados, pois não são destrutivos e envolvem a solitação do material aplicando-se tensões relativamente baixas, evitando-se as contribuições não-elásticas [6]. Neste caso, os mesmos corpos-de-prova podem ser utilizados para medidas subseqüentes, reduzindo-se as possíveis variações associadas à mistura e moldagem, e permitindo uma avaliação mais precisa e rápida das transformações na estrutura [7].

Considerando estes aspectos, o objetivo deste trabalho foi utilizar medidas de módulo elástico à temperatura ambiente e durante ciclos de resfriamento/aquecimento para o desenvolvimento e avaliação da evolução microestrutural de concretos refratários espinelizados, identificando o efeito de reações químicas *in situ* em suas propriedades elásticas. De forma mais específica, o trabalho apresentou três objetivos principais:

- (i) Uso de medidas de módulo de Young (E) à temperatura ambiente e de outras técnicas visando uma melhor compreensão dos ligantes tradicionais no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ e do desenvolvimento de concretos utilizando-se a magnésia como ligante.
- (ii) Explorar as medidas de E em temperaturas elevadas (até 1400°C) para avaliação e o desenvolvimento de concretos refratários

aluminosos, especialmente para compreender as transformações *in situ* e o efeito de agentes mineralizadores na reação de espinelização.

- (iii) Ilustrar o caráter abrangente da técnica de módulo elástico a quente e sua relevância para o entendimento e desenvolvimento de concretos refratários de diferentes sistemas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Concretos refratários

Os refratários pertencem a uma classe de cerâmicas que suportam diferentes graus de tensão e deformação (mecânica ou térmica), corrosão, erosão (por sólidos, líquidos e gases) e abrasão em diferentes temperaturas [8]. As propriedades específicas dos concretos são planejadas considerando-se as solicitações mais severas de uma determinada aplicação, permitindo desta forma a utilização destes materiais como revestimento para proteção de equipamentos da indústria siderúrgica, petroquímica, de vidros, cimento, etc.

Os concretos refratários são constituídos basicamente por agregados (partículas grosseiras), matriz (partículas finas), agentes ligantes e aditivos. Uma representação da microestrutura destes materiais é indicada na Figura 2.1. As partículas dos agregados variam de 20 mm a 100 μm , constituem a estrutura dos concretos e representam entre 40 a 80% da composição [9]. Alguns agregados típicos de concretos refratários são as aluminas eletrofundidas (branca ou marrom), aluminas tabulares, espinélio, bauxita, mulita, sínter de magnésia e magnésia eletrofundida.

A matriz normalmente é constituída por partículas menores que 100 μm , que preenchem os vazios deixados pelos agregados, favorecendo um melhor empacotamento. A proporção matriz/agregado controla as propriedades reológicas dos concretos. Em uma formulação com baixo teor de matriz, o contato entre os agregados é predominante e a fluidez do material aumenta com uma maior adição de partículas finas. Por outro lado, para teores elevados de matriz, os contatos entre os agregados são reduzidos e a fluidez do concreto torna-se dependente da viscosidade da matriz [10].

Os agentes ligantes são responsáveis por conferir resistência mecânica aos concretos nas etapas iniciais de processamento e em temperaturas próximas ao início da sinterização, garantindo a integridade física e consolidação do material. Os ligantes também podem ser considerados como componentes da matriz, uma vez que apresentam a mesma faixa de tamanho

de partículas. Dentre os ligantes utilizados nestes materiais destaca-se o cimento de aluminato de cálcio (CAC), devido à sua capacidade de desenvolver elevada resistência mecânica em um intervalo de tempo relativamente pequeno, 6-24h [11].

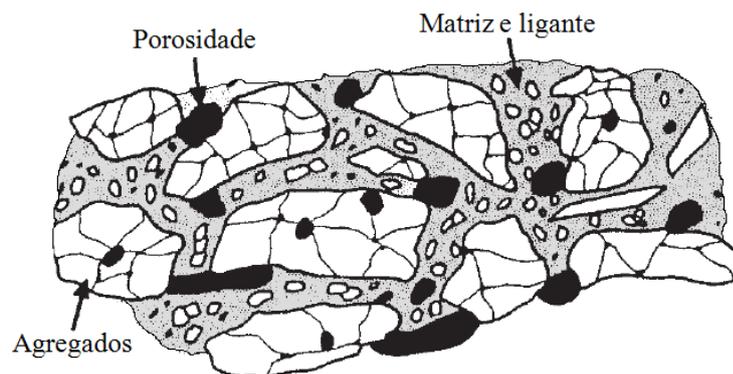


Figura 2.1 Representação da microestrutura de um concreto refratário [11].

Finalmente, diferentes tipos de aditivos podem ser incorporados às formulações dos concretos refratários a fim de garantir a dispersão do sistema de partículas, modificar a fluidez, reduzir a quantidade de água necessária para o processamento, etc. De forma geral, mais de um aditivo pode ser utilizado em uma formulação, mas usualmente em quantidades reduzidas (~ 0,2 %-p) [9]. Um exemplo são os aditivos que atuam como retardadores e aceleradores de pega do cimento de aluminato de cálcio [12].

2.2 Concretos refratários aluminosos contendo magnésia

O óxido de magnésio é uma das principais matérias-primas para produção de refratários do setor siderúrgico, principalmente devido a sua elevada refratariedade ($T_f = 2800^\circ\text{C}$) e sua boa resistência ao ataque por escórias básicas. Adicionadas ao seu custo moderado, estas características tornam os produtos contendo MgO uma escolha adequada para ambientes severos como a produção de metais, cimentos e vidros [13]. Além disto, em concretos refratários do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, a reação entre estes dois óxidos (à partir de 1000°C) resulta na formação de espinélio (MgAl_2O_4) *in situ*, que

apresenta alto ponto de fusão (2135°C) e resistência ao ataque químico e ao choque térmico adequadas [14].

O MgAl_2O_4 apresenta uma estrutura cúbica e sua célula unitária é constituída por 32 íons de oxigênio, 8 cátions tetraédricos e 16 cátions octaédricos (Figura 2.2) [15]. Na sua forma natural, oito íons Mg^{2+} ocupam sítios tetraédricos e dezesseis íons Al^{3+} os sítios octaédricos, ou seja, apenas 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos são ocupados. Por isto, o espinélio apresenta um grande potencial para acomodar cátions divalentes e trivalentes, permitindo desvios da estequiometria e a formação de solução sólida [14]. Sendo assim, íons provenientes de escórias, tais como Fe^{2+} e Mn^{2+} , podem ser acomodados nestes sítios sem modificar a estrutura do espinélio.

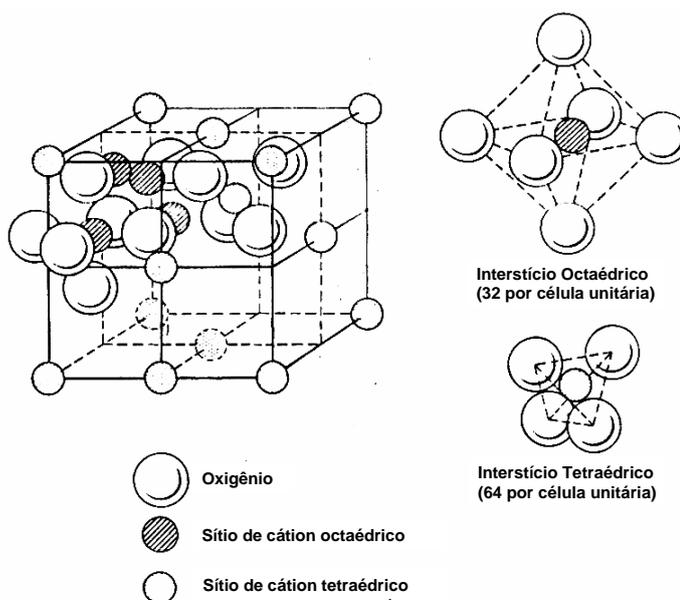


Figura 2.2 Estrutura cristalina do espinélio [15].

Entretanto, a adição de magnésia em concretos refratários não é um processo simples. Durante as etapas de mistura, cura e secagem dos concretos, a magnésia pode reagir com a água (no estado líquido ou vapor) gerando o hidróxido de magnésio, que pode acarretar em danos mecânicos por causa do caráter expansivo desta transformação.

No estágio inicial de hidratação do MgO, a expansão causada pela formação de brucita é acomodada nos poros da estrutura, proporcionando um aumento do módulo elástico e uma redução da porosidade [16]. Após alcançar a capacidade máxima de acomodação, a expansão torna-se crítica e as tensões geradas superam a resistência mecânica do material, resultando na formação de trincas e na diminuição da rigidez. Uma representação esquemática deste fenômeno é apresentada na Figura 2.3.

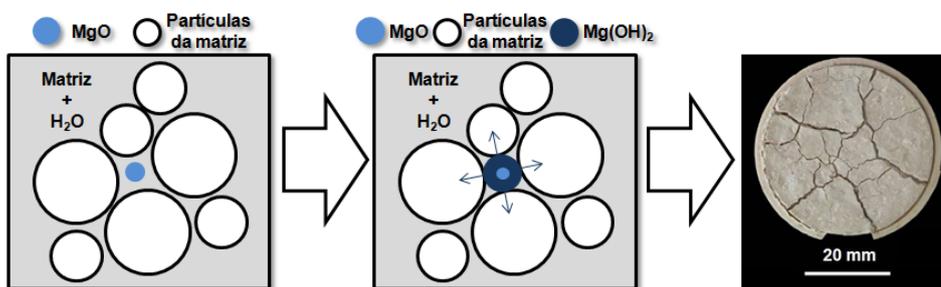


Figura 2.3 Representação esquemática da expansão gerada devido à hidratação da magnésia e o aspecto visual das trincas formadas num concreto refratário.

A taxa de precipitação e a quantidade de Mg(OH)₂ gerada também depende da reatividade da fonte de magnésia. Para experimentos de hidratação conduzidos a 25°C, suspensões aquosas de magnésia cáustica apresentaram uma precipitação massiva de brucita após 2,5 horas, enquanto em suspensões de sínter de MgO a formação de Mg(OH)₂ foi detectada apenas após 5 horas de hidratação [17].

Além do desafio associado à hidratação da magnésia, a formação de espinélio *in situ* em temperaturas elevadas também apresenta um comportamento expansivo. A expansão associada à formação de MgAl₂O₄ é normalmente atribuída à diferença de densidade entre os óxidos reagentes ($\rho_{\text{MgO}} = 3,53 \text{ cm}^3$ e $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,98 \text{ cm}^3$) e o produto ($\rho_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} = 3,57 \text{ cm}^3$) desta reação, resultando numa expansão volumétrica da ordem de 7,97%. Na prática, a expansão observada é muito superior que a obtida nos cálculos teóricos, pois outros fatores, como por exemplo, a formação de poros [18], o

tamanho de grão da magnésia [13,19] ou alumina [20] e a adição de microssílica [21], podem ser mais críticos que a diferença de densidade.

Adicionalmente, em materiais ligados por cimento de aluminato de cálcio (CAC) outras duas reações expansivas devem ser consideradas [1]: a formação de dialuminato de cálcio (CA_2) e de hexaluminato de cálcio (CA_6), que também contribuem para o aumento da expansão destes materiais em temperaturas elevadas ($T > 1200^\circ\text{C}$).

2.2.1 Mecanismos de hidratação da magnésia

A magnésia hidrata-se facilmente ao entrar em contato com a água (líquida ou vapor) durante a mistura, cura e secagem de concretos refratários ou devido à exposição à umidade. O principal produto desta reação é o hidróxido de magnésio (brucita) [2,22]:



Com a formação de brucita ocorre um aumento significativo do pH do meio, permitindo a dissolução do gás carbônico da atmosfera (CO_2) na água e a geração de ácido carbônico (H_2CO_3). Por sua vez, este ácido também pode reagir com o MgO resultando na formação de carbonato de magnésio ou magnesita, como indicado na equação seguinte [23,24,25]:



Devido à diferença entre a densidade da magnésia ($\rho_{\text{MgO}} = 3,53 \text{ g/cm}^3$) e de seus possíveis produtos de hidratação ($\rho_{\text{Mg(OH)}_2} = 2,4 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_{\text{MgCO}_3} = 2,96 \text{ g/cm}^3$), uma expansão volumétrica significativa pode ser gerada. No caso dos concretos refratários, os danos são gerados principalmente pela brucita, pois a formação de magnesita ocorre preferencialmente nas superfícies dos refratários expostas ao ar.

Quando um monocristal de magnésia é colocado em contato com o vapor de água (em uma autoclave em temperaturas entre 135°C e 200°C [2]), o MgO reage com a água formando $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Como consequência da expansão volumétrica associada a esta reação, microtrincas são geradas na amostra. No período inicial de exposição ao vapor de água (período de indução) a taxa de hidratação da magnésia é baixa e depende da reação do vapor com a superfície (Figura 2.4a). A partir deste ponto, a hidratação continua em direção ao centro do monocristal e as microtrincas facilitam a difusão do vapor de água (Figura 2.4a). Após a formação de uma fina camada de brucita na superfície do monocristal, a hidratação torna-se dependente da difusão do vapor de água através desta camada, resultando numa redução da taxa de hidratação [2,4].

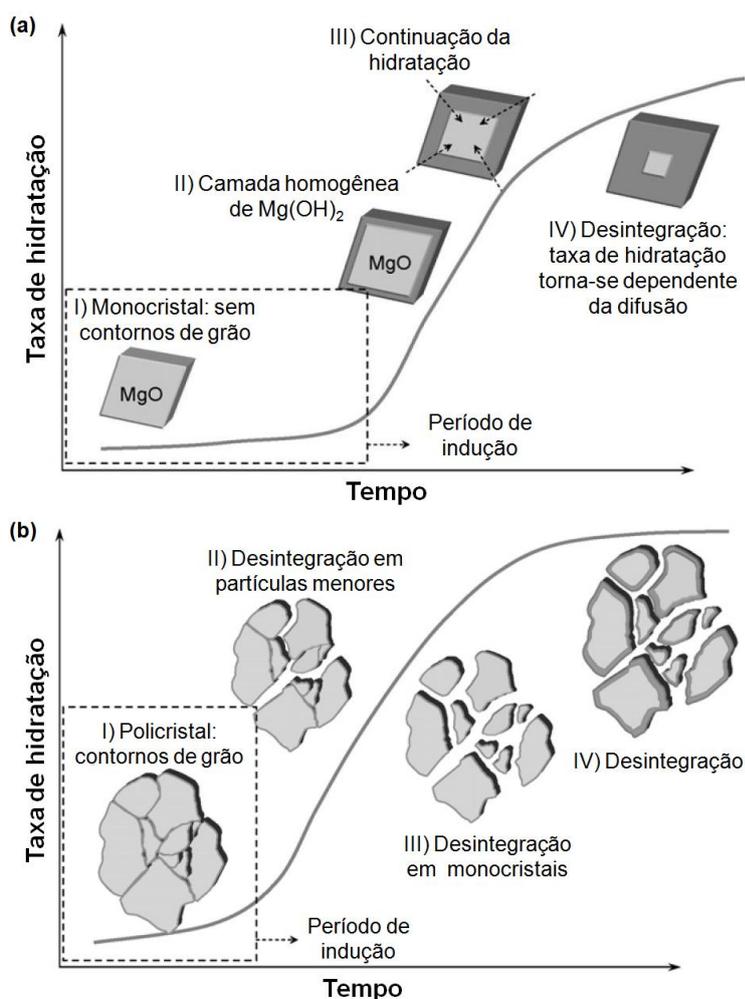


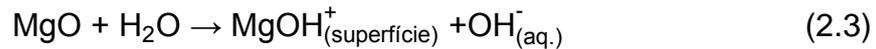
Figura 2.4 Mecanismos de hidratação do óxido de magnésio entre 135°C e 200°C: (a) monocristais e (b) policristais [2,4].

O óxido de magnésio utilizado em materiais refratários é um material policristalino, ou seja, cada partícula é constituída por vários grãos (monocristais), com orientações cristalográficas distintas, separados por interfaces (contornos de grão). Em policristais de magnésia, a reação de hidratação ocorre inicialmente nos contornos de grão (Figura 2.4b) [2,4]. Diferente dos monocristais, os contornos de grão apresentam pouco ou nenhum espaço para a acomodação da expansão, resultando na geração de tensões de tração nestas regiões. À medida que a reação de hidratação evolui, estas tensões ultrapassam a resistência mecânica dos contornos de grão, quebrando suas ligações químicas e dividindo os policristais em partículas menores (Figura 2.4b). Como conseqüência, ocorre um aumento da velocidade de hidratação do MgO devido ao contato do vapor de água com as novas superfícies. Este processo continua até que todas as partículas sejam desintegradas em monocristais. A partir deste ponto, o processo é semelhante ao indicado para os monocristais. O vapor de água precisa difundir-se através das camadas de brucita em direção ao dos monocristais de magnésia, resultando numa diminuição significativa da taxa de hidratação (Figura 2.4) [2,4].

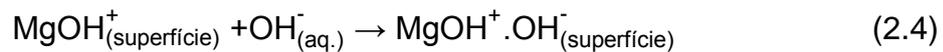
Um mecanismo para a hidratação da magnésia aparentemente distinto foi proposto por meio de um estudo da hidratação do MgO em suspensões aquosas em temperaturas menores que 90°C. Nestas condições, a reação pode ser descrita pelas seguintes etapas [22]:

- (i) Adsorção superficial e difusão da água para o interior dos poros das partículas de magnésia;
- (ii) Dissolução do MgO;
- (iii) Supersaturação, nucleação e crescimento de $Mg(OH)_2$ na superfície do MgO.

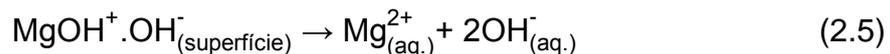
Na primeira etapa, a magnésia atua como base e desenvolve cargas superficiais positivas, enquanto a água atua como ácido e desenvolve cargas superficiais negativas como indicado na reação a seguir:



Com o aumento da concentração de íons OH^- , o pH da suspensão torna-se básico. Os íons hidroxila aproximam-se da superfície das partículas de MgO e são adsorvidos fisicamente, conforme indicado pela equação [26]:



Esta adsorção enfraquece as ligações entre os íons Mg^{2+} e OH^- , favorecendo a dissolução (segunda etapa):



O processo de dissolução ocorre até que os íons Mg^{2+} atinjam a concentração de saturação, a partir da qual se inicia a precipitação do hidróxido de magnésio, ou seja, a etapa de supersaturação, nucleação e crescimento dos cristais de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na superfície das partículas de magnésia.

Em temperaturas baixas (35°C) é possível verificar um aumento da concentração de Mg^{2+} antes da precipitação de brucita (Figura 2.5a) [22]. O mesmo fenômeno não é verificado em temperaturas superiores (90°C), pois o processo de dissolução da magnésia ocorre mais rapidamente. Com o aumento da temperatura ocorre uma aceleração da reação de hidratação e o equilíbrio é atingido em menor tempo (Figura 2.5b).

A hidratação da magnésia sempre se inicia com a adsorção/precipitação, independente da faixa de temperatura. No entanto, em temperaturas baixas ($<50^\circ\text{C}$) este processo pode ser verificado, enquanto em temperaturas maiores ($>80^\circ\text{C}$) a velocidade de adsorção/precipitação é muito alta e, aparentemente, só ocorre a precipitação [27].

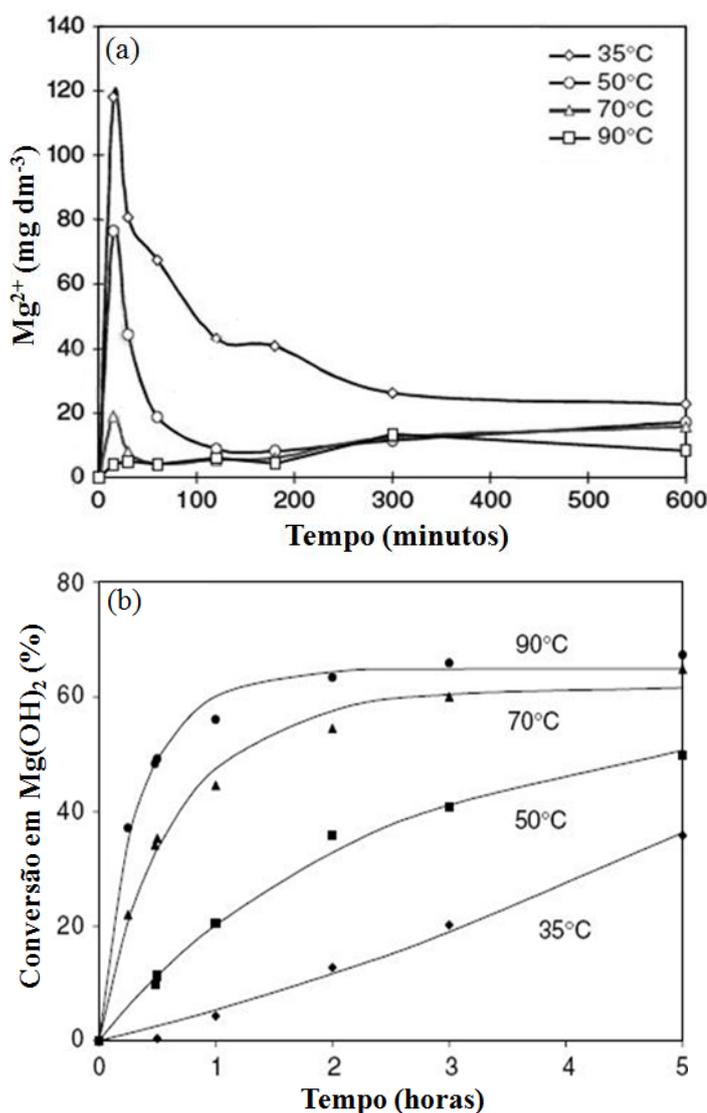


Figura 2.5 Hidratação da magnésia cáustica em suspensões aquosas para diferentes temperaturas: (a) concentração de íons Mg^{2+} na solução e (b) cinética da reação [22].

2.2.2 Ligante magnésiano

Ligantes hidráulicos como o cimento de aluminato de cálcio (CAC) ou a alumina hidratável conferem resistência mecânica aos concretos refratários durante as etapas iniciais de processamento. A magnésia também reage facilmente com a água gerando brucita. Entretanto, diferente dos ligantes tradicionais, a formação de $Mg(OH)_2$ é acompanhada por uma expansão volumétrica considerável, que pode gerar trincas nestes materiais. Por outro

lado, se a expansão associada à formação de hidróxido de magnésio for controlada e acomodada na porosidade do concreto, a reação de hidratação do MgO poderia apresentar um efeito ligante, auxiliando o endurecimento e, conseqüentemente, o aumento da rigidez [28].

De acordo com a literatura, os danos associados à formação de brucita em concretos refratários podem ser minimizados por meio da redução do tamanho médio de partículas de MgO [29]. Partículas mais finas possuem maior área superficial e, por isto, favorecem a hidratação da magnésia, mas ao mesmo tempo podem facilitar a acomodação da expansão gerada, considerando que as partículas encontram-se uniformemente distribuídas na estrutura. A Figura 2.6 indica o efeito do tamanho de partículas de MgO na acomodação da expansão devido a hidratação. Tal aspecto foi recentemente explorado na avaliação do efeito ligante do MgO por meio da moagem de um sínter de magnésia [28].

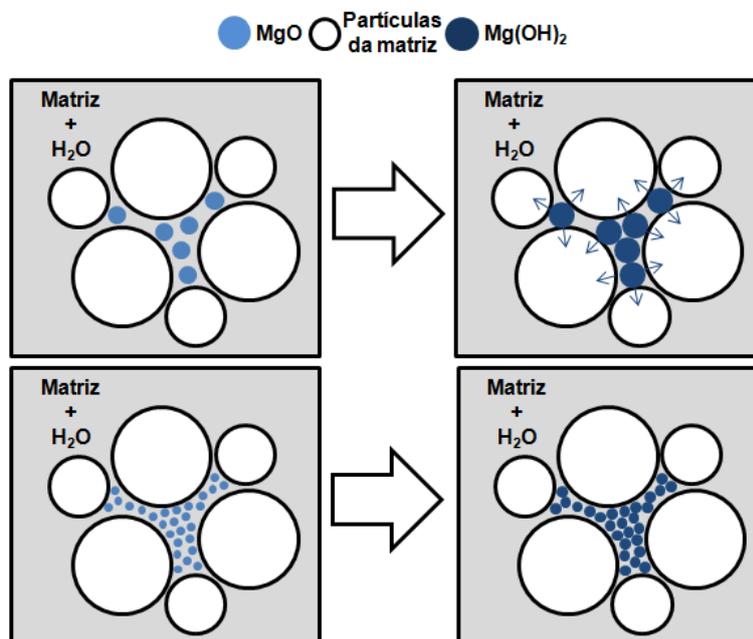


Figura 2.6 Efeito do tamanho de partículas de MgO na acomodação da expansão volumétrica gerada pela hidratação da magnésia (adaptado de [29]).

Estudos recentes indicaram que a utilização de partículas de magnésia mais finas é promissora, entretanto, esta alternativa ainda permanece pouco

explorada. Sendo assim, a avaliação de fontes de MgO disponíveis comercialmente, como o sinter e a magnésia cáustica, que possuem diferentes propriedades físicas (área superficial, distribuição de tamanho de partículas, etc.), pode favorecer o desenvolvimento de um ligante magnésiano.

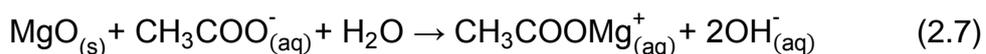
Outra forma que parece adequada para explorar o potencial ligante do MgO é o uso de agentes hidratantes. Estes aditivos são normalmente utilizados para acelerar a reação de hidratação do MgO no processo de produção de hidróxido de magnésio, o qual é amplamente aplicado como retardador de chamas em produtos poliméricos [22,30]. Os agentes hidratantes influenciam a morfologia e a distribuição das partículas de brucita e, por isto, podem auxiliar na acomodação da expansão gerada.

No caso da hidratação do sinter de magnésia na presença de acetato de magnésio, o íon acetato desempenha um papel importante no aumento da taxa de hidratação da magnésia, principalmente devido ao seu poder de complexar os íons Mg^{2+} [31]. Inicialmente ocorre a dissolução da magnésia e a formação de complexos Mg-acetato que, em seguida, migram das partículas “mãe” e precipitam o hidróxido de magnésio na solução. O mecanismo da reação é descrito pelas seguintes etapas [31]:

(i) Dissociação do acetato de magnésio:



(ii) Dissolução da magnésia por complexação:

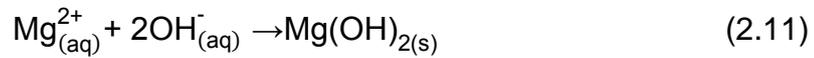
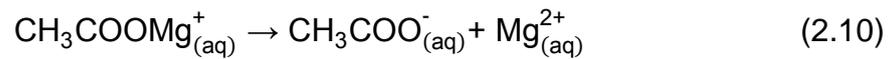


(iii) Ou dissociação da magnésia pelo ataque direto do ácido acético formado na solução:





(iv) Dissociação dos complexos de magnésio e precipitação da brucita na solução devido à supersaturação:



Para a hidratação em água, os cristais de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ apresentaram forma esférica, indicando que o hidróxido precipitado permaneceu na superfície das partículas “mãe” (Figura 2.7a). Por outro lado, na presença de acetato de magnésio a precipitação de cristais de brucita parece ocorrer na solução, em forma de pequenas placas, fora da superfície das partículas “mãe” (Figura 2.7b).

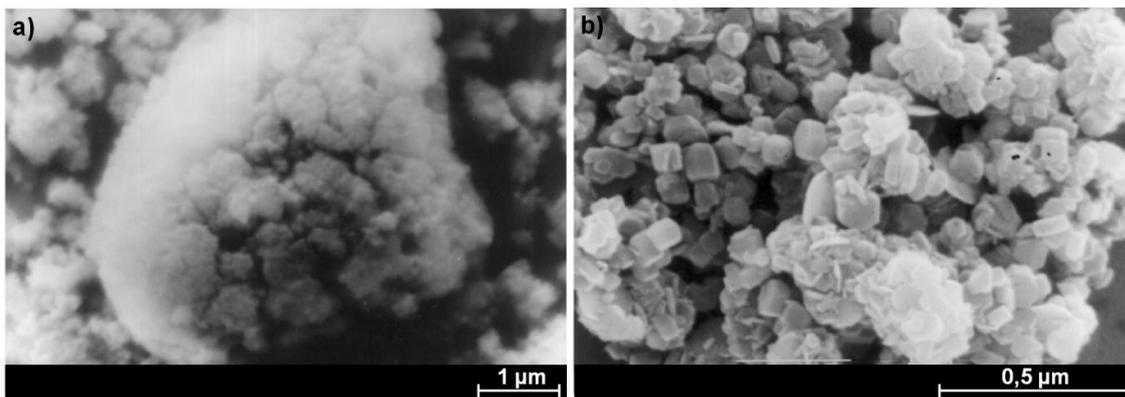


Figura 2.7 Micrografia do sínter de magnésia hidratado: a) em água pura (partículas esféricas); b) em solução de acetato de magnésio (pequenas placas) [31].

O mecanismo proposto por Filippou *et al.* [31] indicou simultaneamente o efeito da adição de acetato de magnésio e de ácido acético na hidratação da magnésia. Desta forma, o uso de ácido acético também acelera a hidratação e deve promover alterações na morfologia da brucita. Como indicado na Tabela 2.1, em comparação com a hidratação em água, observou-se um aumento significativo da quantidade de $Mg(OH)_2$ nas soluções contendo acetato de magnésio ou ácido acético. Com o aumento da temperatura, também foi verificado uma maior quantidade de brucita e uma redução do pH [30,32]. Adicionalmente, em soluções de acetato de magnésio e ácido acético o aumento da temperatura também resultou em partículas de hidróxido de magnésio com maior área superficial [30].

Tabela 2.1 Porcentagem de $Mg(OH)_2$ formado em função da temperatura para hidratação de uma fonte de magnésia calcinada ($5,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) em água ou solução hidratante $0,1 \text{ mol/L}$ por 30 minutos [30].

Agente hidratante	% $Mg(OH)_2$					
	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	2,1	2,9	5,8	9,5	23,9	56,7
CH_3COOH	2,6	3,2	5,3	9,6	17,6	44,5
H_2O	2,1	2,7	5,5	7,5	12,9	16,1

As alterações de morfologia dos cristais de brucita estão associadas aos aspectos cinéticos e outros fatores, como a supersaturação, a temperatura, as condições de mistura, presença de impurezas ou até mesmo o tipo de solvente [33]. De acordo com a literatura, dependendo do pH do meio de cristalização são obtidas partículas de $Mg(OH)_2$ com diferentes morfologias [34].

Os cristais de brucita obtidos por meio da reação hidrotérmica de $MgCl_2$ e $CO(NH_2)_2$ indicaram claramente o efeito do pH na morfologia das partículas (Figura 2.8). O mapa da morfologia das nano-partículas mostra que para o $pH > 9$ ocorreu a formação de estruturas aglomeradas, como bastões empilhados ou nano-flores, enquanto em pH menores observou-se a formação de partículas esféricas uniformes e irregulares.

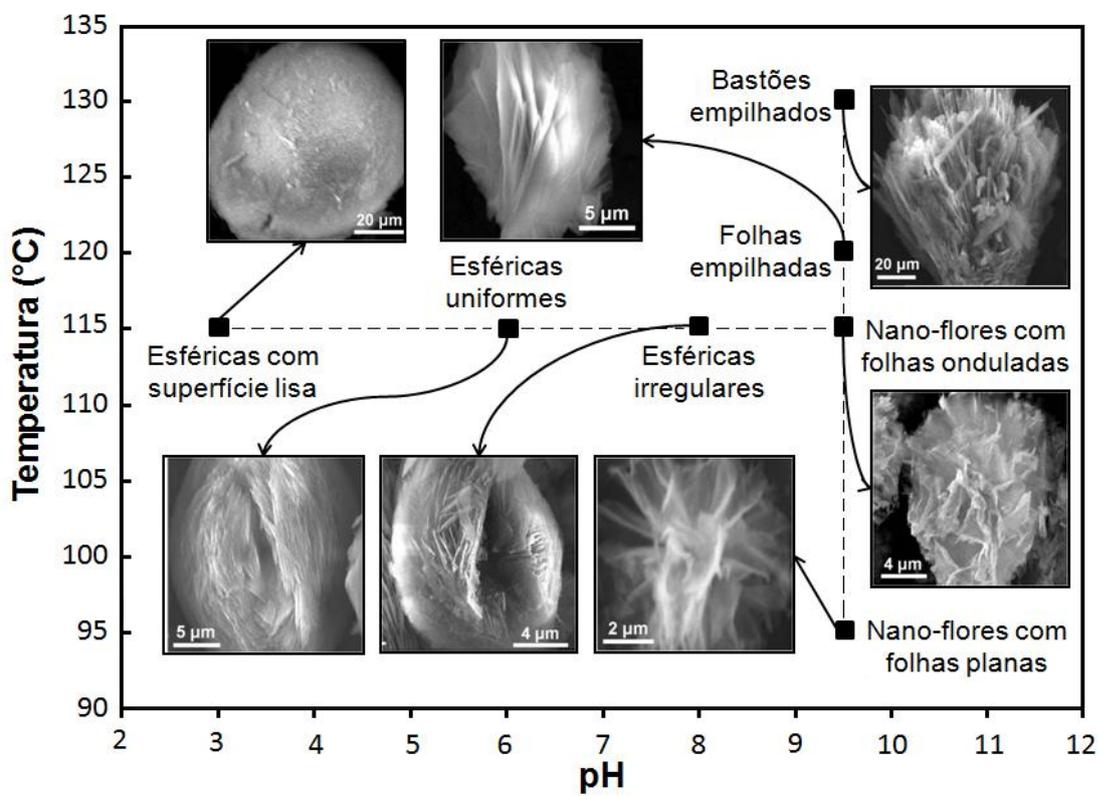


Figura 2.8 Mapa da morfologia de nano-partículas de $Mg(OH)_2$ em diferentes temperaturas e valores de pH para o processo de crescimento hidrotérmico [35].

Com a redução da temperatura, a morfologia do hidróxido de magnésio também é alterada (Figura 2.9). O mapa de morfologia das nano-partículas de $Mg(OH)_2$ obtidas por meio de soluções aquosas de $MgCl_2$ e $NaOH$ ou NH_4OH indica que, para o pH igual a 10 e temperatura de $25^\circ C$ foram formadas plaquetas com contorno aproximadamente circular, enquanto a $60^\circ C$ observou-se uma estrutura do tipo “sand rose”, resultante do intercrescimento de núcleos pré-aglomerados. A $60^\circ C$ e para o $pH > 13$ ocorreu a aglomeração das partículas e o crescimento de cristais com uma estrutura globular (Figura 2.9).

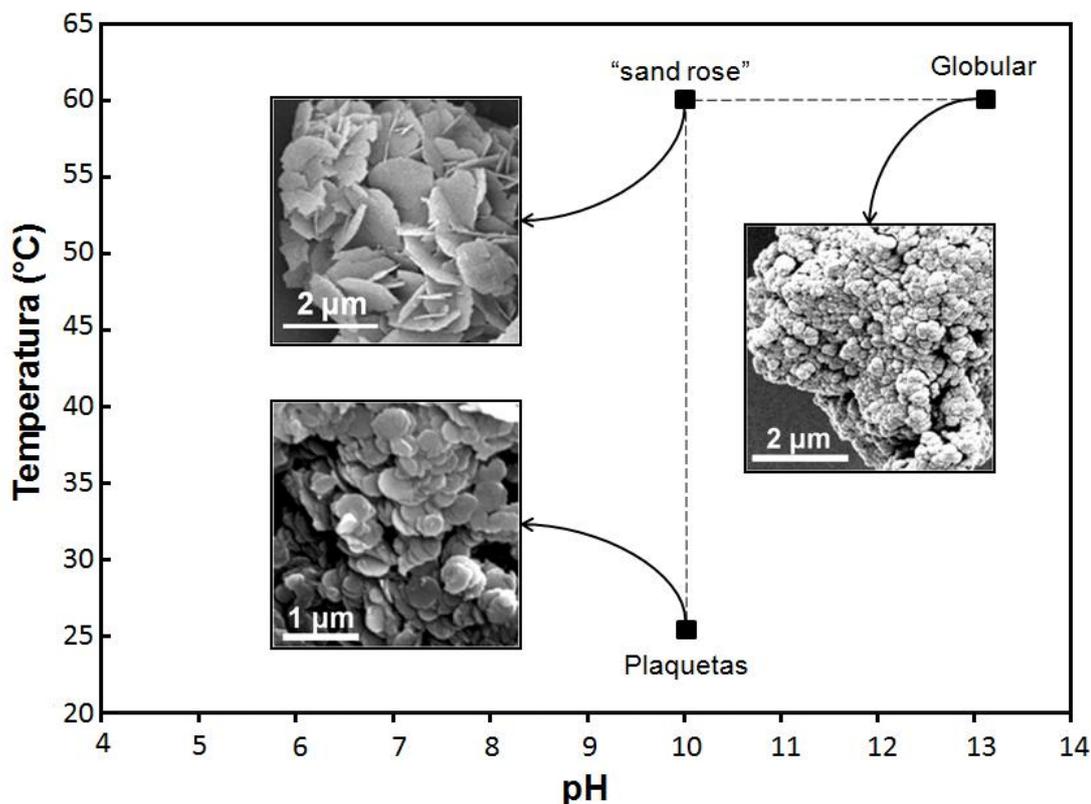


Figura 2.9 Mapa da morfologia de nano-partículas de $Mg(OH)_2$ em diferentes temperaturas e valores de pH para o crescimento em solução aquosa [36].

2.2.3 Mecanismo de formação de espinélio

De acordo com o mecanismo proposto por Wagner [37] para a formação de espinélio por reação de estado sólido, a interdifusão dos íons Mg^{2+} e Al^{3+} devem manter a eletroneutralidade do sistema. Sendo assim, para cada 3 íons Mg^{2+} que se difundem na direção da alumina, 2 íons Al^{3+} se difundem na direção da magnésia, indicando uma maior taxa de formação de espinélio na interface com a alumina. Após a formação de uma fina camada de $MgAl_2O_4$ na interface dos grãos de alumina e magnésia, os íons de Mg^{2+} e Al^{3+} precisam se difundir através desta camada para que a reação continue [38]. Como conseqüência, normalmente há uma desaceleração da taxa de formação de espinélio. A Figura 2.10 ilustra o mecanismo de interdifusão e a formação de uma quantidade maior de $MgAl_2O_4$ no contorno da alumina.

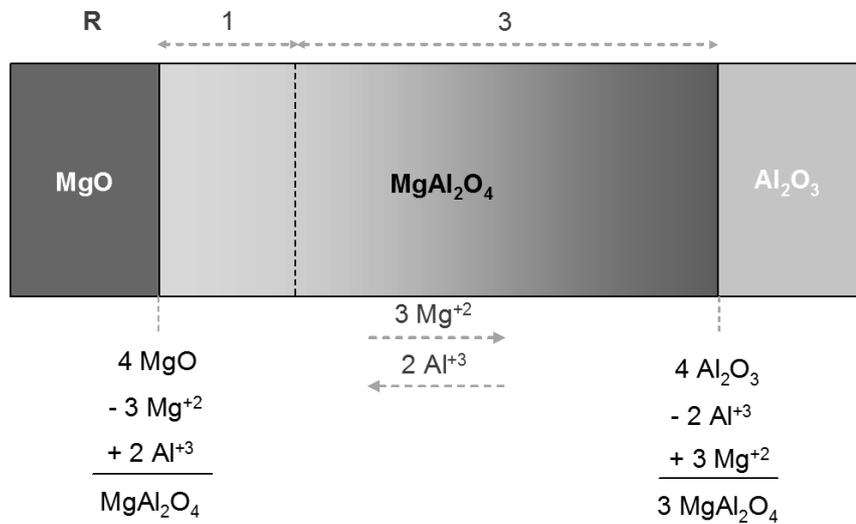


Figura 2.10 Mecanismo de formação de espinélio proposto por Wagner [37]. A linha tracejada indica a interface original entre a alumina e a magnésia.

Para auxiliar a formação de espinélio, pequenas quantidades de agentes mineralizadores podem ser adicionadas aos concretos refratários. Os mineralizadores podem atuar de várias maneiras distintas [38]: 1) acelerando a taxa de reação no estado sólido; 2) diminuindo a temperatura de formação da fase ou aumentando sua estabilidade; 3) alterando a viscosidade ou a tensão superficial de qualquer líquido; e 4) modificando o crescimento dos cristais e a morfologia.

Vários compostos podem acelerar e/ou antecipar a reação entre a magnésia e alumina para a formação de espinélio. Para os sais inorgânicos MgCl_2 e MgF_2 acredita-se que a formação de líquido desempenhe um papel fundamental na aceleração da espinelização [38]. De forma semelhante, a adição de B_2O_3 antecipa a formação de MgAl_2O_4 como consequência da formação de fase líquida em menores temperaturas ($T > 450^\circ\text{C}$). Neste caso, este processo deve ocorrer por meio de um mecanismo de dissolução-precipitação [38].

Por outro lado, como a formação de espinélio *in situ* é uma reação expansiva e pode reduzir a densificação dos concretos em temperaturas

elevadas. Aditivos densificadores como o TiO_2 podem ser utilizados para contrabalancear tal efeito [39,40].

2.3 Conceitos fundamentais: módulo de elástico

Todo material sólido sofre mudanças em sua forma e/ou volume quando é submetido a uma tensão externa ou uma variação de temperatura. Esta deformação é chamada elástica se a alteração da forma e/ou volume do sólido é completamente recuperada quando o material retorna ao seu estado de tensão e/ou temperatura inicial [41]. Em substâncias cristalinas e isotrópicas, em que as propriedades são independentes da direção em que são medidas, a relação entre a tensão de tração ou compressão (uniaxial) e a deformação na região elástica é geralmente linear:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (2.12)$$

onde, σ é a tensão aplicada (Pa), ε a deformação (adimensional) e E o módulo de Young ou elasticidade (Pa).

A Figura 2.11a indica a deformação em um material na forma de um cubo com aresta l_0 onde se aplicou uma tensão de tração uniaxial σ_z . A respectiva curva de tensão versus deformação é apresentada na Figura 2.11b, onde o módulo de Young é a inclinação na região linear elástica.

O comportamento elástico de materiais cristalinos é o mesmo quando uma tensão de tração ou de compressão é considerada. Por outro lado, para a aplicação de uma tensão de cisalhamento a um sólido cristalino, outra constante de elasticidade é definida. Na região elástica, a tensão de cisalhamento é proporcional à deformação de cisalhamento de acordo com a expressão:

$$\tau = G\gamma \quad (2.13)$$

onde, τ é a tensão de cisalhamento (Pa), γ a deformação de cisalhamento (adimensional) e G o módulo de cisalhamento (Pa).

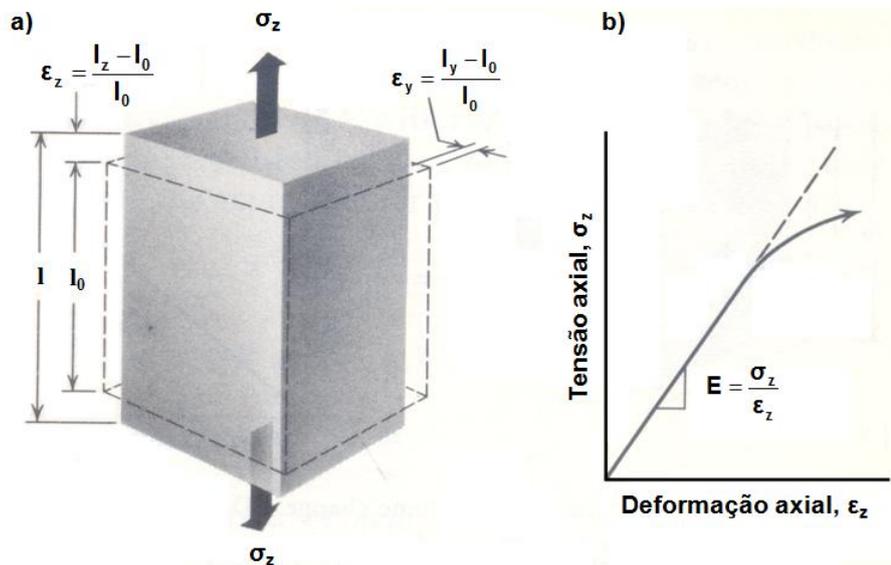


Figura 2.11 (a) Tensão de tração uniaxial (σ_z) aplicada a um cubo sólido com aresta inicial igual a l_0 e (b) curva da tensão axial versus deformação axial [41].

Um exemplo da aplicação de uma tensão de cisalhamento em um cubo sólido com aresta inicial igual a l_0 é indicado na Figura 2.12a. A deformação de cisalhamento é igual à tangente do ângulo θ . De modo semelhante ao caso do módulo de Young, o módulo de cisalhamento é representado pela inclinação da curva de tensão versus deformação na região de deformação elástica (Figura 2.12b).

Como indicado anteriormente (Figura 2.11a), a aplicação de uma tensão de tração uniaxial resulta em um alongamento do corpo sólido na direção tensionada, que normalmente é acompanhado por uma contração nos eixos ortogonais. Outra constante de elasticidade, chamada de coeficiente de Poisson, é definida como a razão entre a deformação elástica transversal e axial, como indicado abaixo:

$$\nu = -\frac{\epsilon_y}{\epsilon_z} = -\frac{\epsilon_x}{\epsilon_z} \quad (2.14)$$

onde, ν é o coeficiente de Poisson, ϵ_y é a deformação na direção y e ϵ_z é a deformação na direção z .

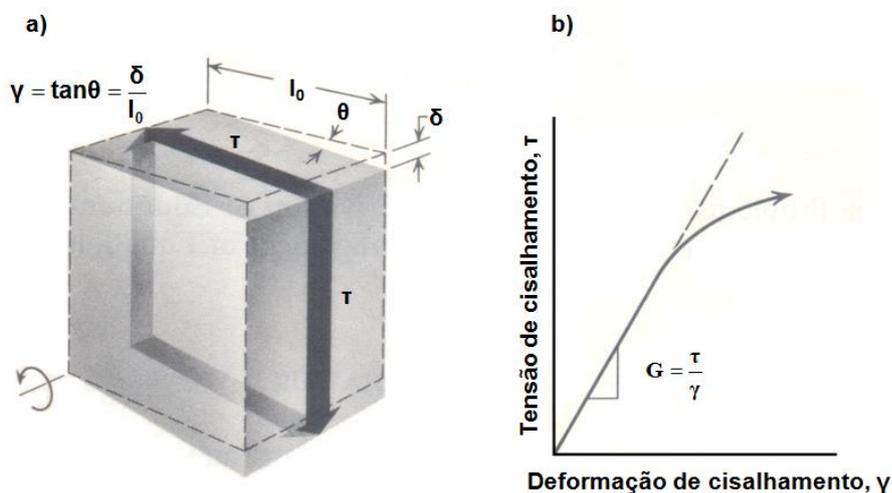


Figura 2.12 (a) Tensão de cisalhamento (τ) aplicada a um cubo sólido com aresta inicial igual a l_0 e (b) curva da tensão de cisalhamento versus deformação de cisalhamento [41].

Na Equação 2.14, o sinal negativo é adotado já que o sólido normalmente sofre alongamento na direção de aplicação da tensão e contração nas direções ortogonais.

Para materiais isotrópicos, o módulo de Young, o módulo de cisalhamento e o coeficiente de Poisson estão relacionados e, a partir de dois deles é possível calcular o terceiro. A relação entre estas constantes de elasticidade é apresentada a seguir:

$$E=2G(1+\nu) \quad (2.15)$$

Em toda a descrição do comportamento elástico apresentada considerou-se materiais isotrópicos, ou seja, cujas propriedades independem da direção em que são medidas. Para o caso de materiais anisotrópicos, como compósitos reforçados com fibra ou monocristais, um número maior de constantes elásticas (considerando as direções cristalográficas) é necessário

para sua caracterização. Detalhes sobre a elasticidade de materiais anisotrópicos, como por exemplo, compósitos com estrutura do tipo sanduiche ou monocristais, podem ser facilmente encontrados na literatura [42,43,44].

Apesar de monocristais apresentarem alto grau de anisotropia, a orientação dos grãos em materiais policristalinos é aleatória, quando não apresenta textura. Sendo assim, cerâmicas policristalinas podem ser consideradas como isotrópicas.

2.3.1 Medidas de módulo elástico

Inicialmente o módulo elástico de materiais sólidos era determinado apenas por meio de testes estáticos, nos quais a deformação é medida pela aplicação de cargas relativamente elevadas. Entretanto, ensaios estáticos podem induzir defeitos no material, de modo que as alterações de módulo elástico observadas podem ser confundidas com aquelas associadas às transformações/formação de fases, por exemplo. Além disto, não são testes contínuos que podem ser realizados simultaneamente com o aumento da temperatura.

Entre os métodos dinâmicos, a ressonância de barras é a técnica mais indicada para caracterização de concretos refratários devido ao alto fator de amortecimento, à presença de partículas grosseiras (agregados), e ao nível elevado de porosidade e microtrincas, comuns nestes materiais [6].

2.3.2 Método de varredura de frequência (ressonância de barras)

Este método consiste na excitação de uma amostra com uma frequência variável a fim de determinar seu espectro de vibração. A excitação é realizada utilizando-se transdutores piezoelétricos e em uma faixa de frequências suficiente para obtenção das frequências naturais de ressonância das barras. A partir dos modos normais de vibração calcula-se o módulo de Young, módulo de cisalhamento e coeficiente de Poisson utilizando-se as equações de Pickett

[45], que relacionam os módulos elásticos, as frequências naturais de vibração e as dimensões da amostra [46,47].

Para a frequência de ressonância flexional fundamental de uma barra retangular, o módulo de Young pode ser expresso como:

$$E = 0,94642 \frac{mf_f^2 L^3}{bt^3} \times T_1 \quad (2.16)$$

onde, E é o módulo de Young (Pa), m é a massa (g), b a largura (mm), L o comprimento (mm), t a espessura (mm), f_f a frequência fundamental de ressonância flexional da barra (Hz) e T_1 o fator de correção para o modo de flexão fundamental que leva em consideração a espessura finita da barra e é dado por:

$$T_1 = 1 + 6,585(1 + 0,0752\nu + 0,8109\nu^2) \left(\frac{t}{L}\right)^2 - 0,868 \left(\frac{t}{L}\right)^4 - \left[\frac{8,340(1 + 0,2023\nu + 2,173\nu^2) \left(\frac{t}{L}\right)^4}{1,000 + 6,338(1 + 0,1408\nu + 1,536\nu^2) \left(\frac{t}{L}\right)^2} \right] \quad (2.17)$$

onde, μ é a razão de Poisson.

2.3.3 Módulo elástico em temperaturas elevadas

De acordo com a descrição atômica para o comportamento elástico, o aumento da temperatura também afeta as constantes de elasticidade dos materiais. Entretanto, não é correto afirmar que a variação das propriedades elásticas é uma consequência da expansão térmica.

As forças entre átomos de um cristal não são uma função linear do deslocamento interatômico, mas envolvem termos não lineares, o que torna o estudo das vibrações da rede e das propriedades dependentes destas vibrações bastante complexo [44]. Sendo assim, o efeito da temperatura no

módulo elástico e na expansão térmica também é resultante da presença de termos não lineares na expressão da energia potencial. Mas, enquanto a expansão térmica depende apenas dos termos ímpares (correspondente a constante elástica de terceira ordem) o módulo elástico depende dos termos ímpares e pares (correspondente a constante elástica de terceira e quarta ordens) [44].

De acordo com a terceira lei da termodinâmica a derivada de qualquer constante elástica em relação a temperatura deve aproximar-se de zero a medida que a temperatura aproxima-se do zero absoluto. Desta forma, existe uma transição entre a inclinação nula da curva de E versus T (próximo de 0K) e o comportamento linear do módulo elástico com o aumento da temperatura. Com o intuito de examinar esta transição uma equação empírica foi proposta por Wachtman [48]:

$$E_T = E_0 - b \times T \times e^{-T_0/T} \quad (2.18)$$

onde, E_T é o módulo elástico (GPa) na temperatura T (K), E_0 o módulo elástico para o zero absoluto e b e T_0 são constantes empíricas.

A equação proposta por Wachtman apresenta um bom ajuste do módulo de Young em função da temperatura para vários óxidos monocristalinos. Isto, porque materiais estáveis que não sofrem nenhuma transformação estrutural ou microestrutural com o aumento da temperatura, apresentam uma redução regular e reversível do módulo elástico como consequência do enfraquecimento das ligações interatômicas [48].

De forma distinta, materiais policristalinos como a alumina e a magnésia apresentam uma redução aproximadamente linear do módulo elástico com o aumento da temperatura seguido de uma queda mais acentuada desta propriedade em temperaturas superiores, como indicado na Figura 2.13. A redução observada no módulo elástico não é resultante da fluência, uma vez que este fenômeno ocorre quando a tensão aplicada ultrapassa um valor limite, para uma temperatura específica, e ocorre apenas após períodos longos de exposição à temperatura.

A diminuição mais acentuada de E em relação ao regime linear (Figura 2.13) é acompanhada por um aumento do atrito interno, devido ao deslizamento de contornos de grão [49]. Neste caso, não se trata de um comportamento elástico, mas de um efeito anelástico que desempenha um papel importante sobre as propriedades mecânicas em temperaturas elevadas.

Para uma determinada frequência utilizada nas medidas do módulo elástico, o aumento da temperatura pode resultar em uma diminuição significativa da viscosidade do material, permitindo assim a movimentação dos contornos de grão. Desta forma ocorre uma relaxação da tensão de cisalhamento que atua nos contornos de grão e, conseqüentemente, uma redução do módulo elástico [49]. Quanto maior é a frequência, menor é a relaxação e a redução do módulo elástico. Além disto, como a taxa de escoamento viscoso é finita, quanto mais rápido o teste, menor será o deslizamento dos contornos de grão.

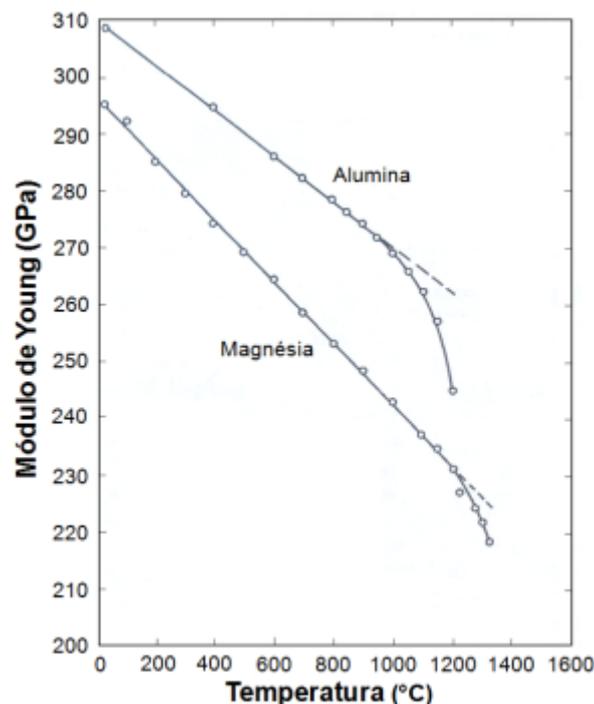


Figura 2.13 Módulo de Young em função da temperatura para policristais de alumina e magnésia [49].

Como indicado anteriormente, em temperaturas elevadas, efeitos anelásticos podem ocorrer mesmo quando o módulo elástico é determinado por meio de métodos dinâmicos [49]. Entretanto, a utilização de métodos estáticos pode resultar em valores de módulos elásticos menores que os dinâmicos devido à relaxação dos contornos de grão e a fluência [41]. Isto ocorre porque as cargas aplicadas nos ensaios dinâmicos são muito menores e o efeito da fluência pode ser desconsiderado. Desta forma, os valores de E em temperaturas elevadas obtidos pelo método dinâmico são normalmente maiores.

Na Figura 2.14 é apresentada uma comparação entre o módulo elástico obtido pelo método dinâmico e estático para um refratário de magnésia. A temperatura ambiente os valores de E são praticamente os mesmos, mas com o aumento da temperatura a influência do comportamento não elástico no módulo de Young obtido pelo método estático torna-se visível. As diferenças entre os valores de E aumentam com a temperatura e dependem tanto do comportamento visco-elástico do material quanto das condições de ensaio utilizadas nos testes estáticos. Por exemplo, a redução da taxa de aplicação de carga resulta em menores valores de E [50].

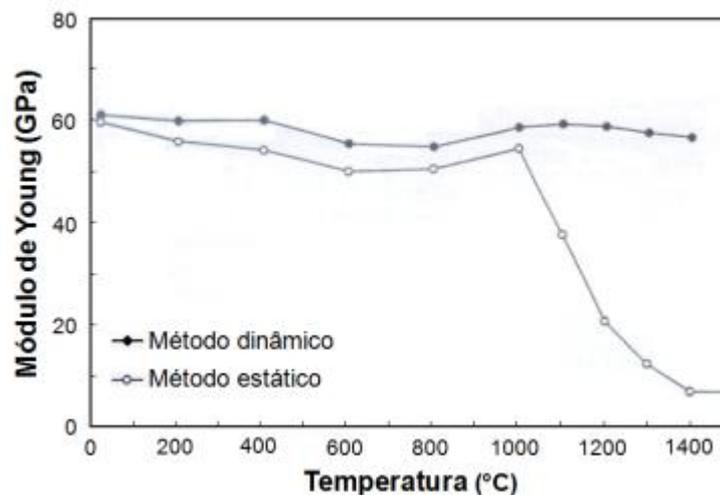


Figura 2.14 Comparação entre o módulo elástico obtido por meio método dinâmico e estático para um refratário de magnésia em função da temperatura [50].

Tensões internas devido a deformações resultantes de transformações de fase ou expansão térmica anisotrópica podem ocasionar o trincamento de cerâmicas policristalinas [51]. Este trincamento normalmente inicia-se nos contornos de grão e é dependente do tamanho do contorno. No entanto, este efeito é observado apenas a partir de um tamanho de grão crítico, tornando-se mais severo com o aumento do tamanho de grão. Para a alumina policristalina, quando o tamanho de grão excede o tamanho crítico, a curva do módulo elástico em função da temperatura exhibe uma histerese desviando do comportamento linear [51]. Este comportamento tem sido interpretado como o fechamento de trincas durante o aquecimento e a abertura das mesmas durante o resfriamento.

Por sua vez, materiais refratários usualmente apresentam uma microestrutura heterogênea e complexa, que pode levar ao desenvolvimento de tensões térmicas internas elevadas devido a variações de temperatura e, conseqüentemente, a formação de microtrincas e/ou o destacamento entre os agregados e a matriz. O surgimento destes defeitos ocorre principalmente devido as diferenças entre os coeficientes de expansão térmica ou a transformações de fase.

Diferente do comportamento regular e reversível observado para a evolução do módulo elástico em função da temperatura para cerâmicas técnicas, refratários do sistema Al_2O_3 -C queimados a $1000^\circ C$ apresentam comportamento irreversível e não linear (Figura 2.15). O aumento do E entre $450^\circ C$ e $650^\circ C$ é atribuído ao fechamento de trincas e *gaps* entre agregados/matriz devido à diferença de expansão térmica entre as fases [52]. Como indicado na Figura 2.15, durante o resfriamento e abaixo de $650^\circ C$, nota-se uma redução do módulo de Young associado ao destacamento de agregados da matriz e ao trincamento. O mesmo efeito de histerese é também observado em concretos refratários mais complexos como do sistema Al_2O_3 -SiC-SiO₂-C [53].

Durante os ciclos de aquecimento e resfriamento dos refratários, vários mecanismos podem atuar simultaneamente tornando-se difícil correlacionar o comportamento do módulo elástico com cada uma das fases presentes. A fim

de esclarecer estes aspectos, uma aproximação satisfatória é apresentada na literatura, onde a microestrutura é reduzida para um sistema com apenas dois constituintes: partículas de alumina aproximadamente esféricas distribuídas em uma matriz vítrea [52,54]. Neste caso, dependendo da diferença entre os coeficientes de expansão térmica da matriz e das partículas ($\Delta\alpha = \alpha_m - \alpha_p$) serão observados diferentes fenômenos, tais como o destacamento de interfaces e o microtrincamento. As micrografias da superfície polida de dois materiais modelo após tratamento térmico são indicadas na Figura 2.16. Para $\alpha_m < \alpha_p$, nota-se uma zona interfacial escura possivelmente associada ao destacamento agregado/matriz (Figura 2.16a), enquanto para $\alpha_m > \alpha_p$ observa-se trincas na matriz e em torno das partículas de alumina (Figura 2.16b) [52]. Um terceiro modelo indicou que quando $\alpha_m \approx \alpha_p$ não ocorre nem o destacamento de interfaces nem a formação de trincas.

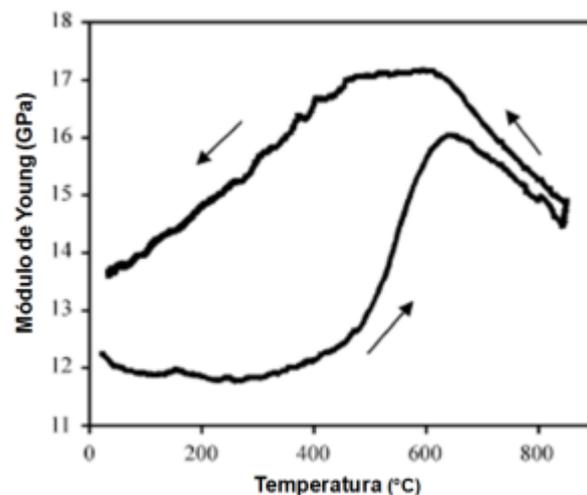


Figura 2.15 Evolução do módulo de Young com a temperatura para um refratário de alumina/carbono [52].

Quando a diferença entre os coeficientes de expansão térmica é negativa ($\Delta\alpha < 0$), a matriz é submetida a tensões de tração radial (σ_{rad}), que dependendo de sua magnitude, pode ocasionar o destacamento da inclusão esférica da matriz [52], como indicado na Figura 2.17. Por outro lado, para $\Delta\alpha > 0$, a matriz está sujeita a tensões de compressão radial (σ_{rad}) e tensões de tração circunferenciais (σ_{ort}). Neste caso, se a matriz vítrea não acomodar a

deformação relativa, as tensões de tração circunferenciais podem levar ao microtrincamento radial. Finalmente, quando $\Delta\alpha = 0$, não são desenvolvidas tensões de tração e compressão nas interfaces, não ocorrendo assim à formação de defeitos.

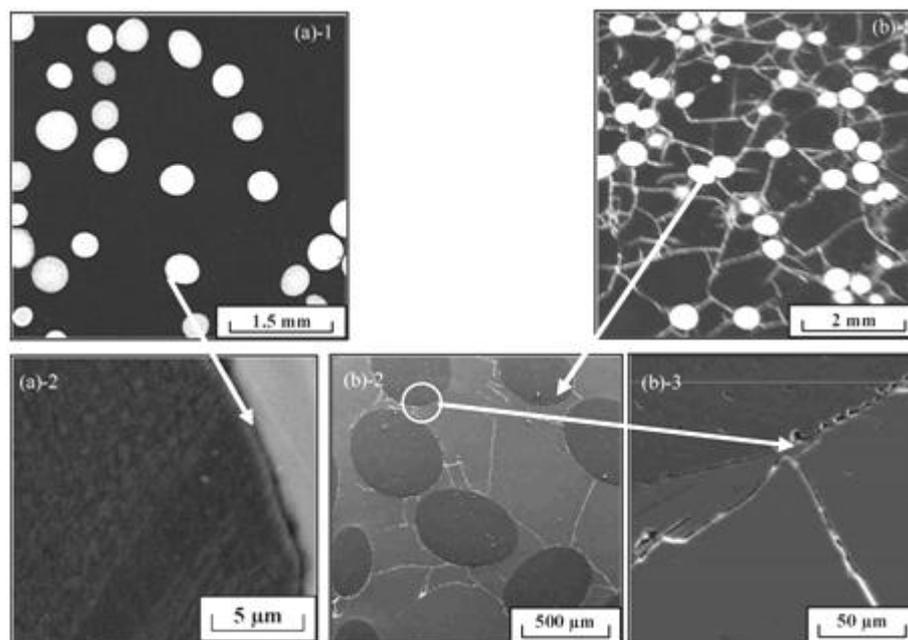


Figura 2.16 Micrografias de um modelo de compósito refratário constituído por uma matriz vítrea contendo 15 %-vol de inclusões de alumina aproximadamente esféricas: a) $\Delta\alpha < 0$ ($\alpha_m < \alpha_p$); b) $\Delta\alpha > 0$ ($\alpha_m > \alpha_p$) [52,54].

Medidas de módulo elástico são também sensíveis às transformações de fases que ocorrem em concretos refratários [55,56]. Durante a secagem de concretos refratários ligados por cimento de aluminato de cálcio ocorre a decomposição dos hidratos C_2AH_8 ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$), AH_3 ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) e C_3AH_6 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$), normalmente formados quando a cura é realizada acima de $35^\circ C$, e que se decompõem na faixa de $180-360^\circ C$ [11]. A remoção da água quimicamente ligada resulta num aumento da porosidade [57] e uma redução do módulo elástico dos concretos, que pode ser claramente observada na curva de evolução de E em função da temperatura [55].

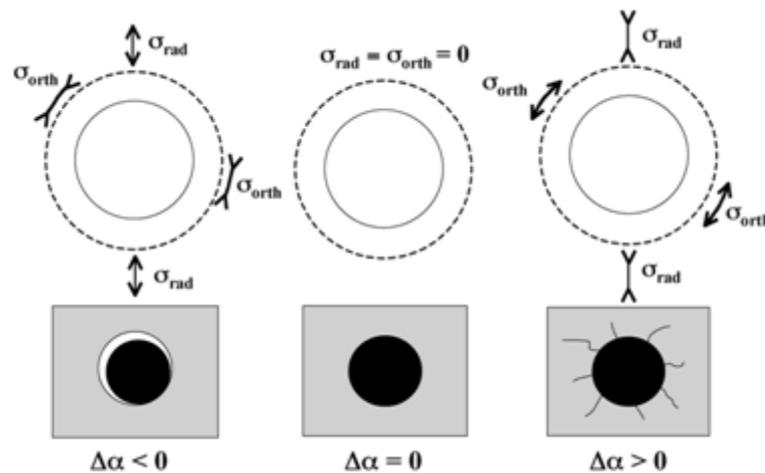


Figura 2.17 Representação esquemática das tensões térmicas internas desenvolvidas durante o estágio de resfriamento de uma matriz isotrópica e infinita envolvendo uma inclusão esférica [52,54].

O acompanhamento do módulo elástico é também uma técnica eficiente para avaliar as transformações de fases em temperaturas mais elevadas, bem como os efeitos do processo de sinterização. A decomposição das fases hidratadas do cimento resulta na formação de $C_{12}A_7$ ($12CaO \cdot 7Al_2O_3$) C (CaO) e A (Al_2O_3) que à partir de $900^\circ C$ reagem formando CA [58]. A conversão destas fases ocasiona uma reorganização da microestrutura e apresenta um efeito muito pequeno no módulo elástico (Figura 2.18). Por outro lado, em temperaturas superiores ($1100-1500^\circ C$), a formação de CA_2 e CA_6 , que apresentam caráter expansivo, coincide com um aumento acentuado da rigidez dos concretos [55,56].

A presença de microssílica em concretos aluminosos ligados por cimento de aluminato de cálcio antecipa o aumento do módulo elástico, devido à sinterização por fase viscosa (Figura 2.18) [56]. Mas com o aumento da temperatura, a reação entre CaO, Al_2O_3 e SiO_2 resulta na formação de gúlenita ($Ca_2Al_2SiO_7$), que apresenta baixo ponto de fusão e compromete as propriedades mecânicas a quente [11]. Como consequência da formação de $Ca_2Al_2SiO_7$, observa-se uma redução significativa de E em temperaturas mais elevadas ($1350-1400^\circ C$), como indicado na Figura 2.18. Durante o

resfriamento, ocorre a solidificação progressiva da guelenita gerando uma fase vítrea, que ocasiona um aumento do módulo elástico entre 1200 e 1000°C.

Para concretos refratários aluminosos contendo magnésia, a formação de espinélio *in situ* a partir da reação entre Al_2O_3 e MgO resulta em um aumento adicional do módulo elástico [59,60]. Esta reação ocorre simultaneamente à formação de CA_2 na faixa de temperatura entre 1100°C e 1250°C. Entre 1450°C e 1500°C a retração associada a densificação é oposta a expansão causada pela formação de CA_6 , resultando em uma desaceleração da taxa de aumento do módulo elástico. Além disto, a ligação entre os grãos de CA_6 e MgAl_2O_4 observada após a queima a 1550°C parece ser a responsável pelo aumento da rigidez observada tanto nos concretos contendo espinélio pré-formado quanto magnésia [59,60].

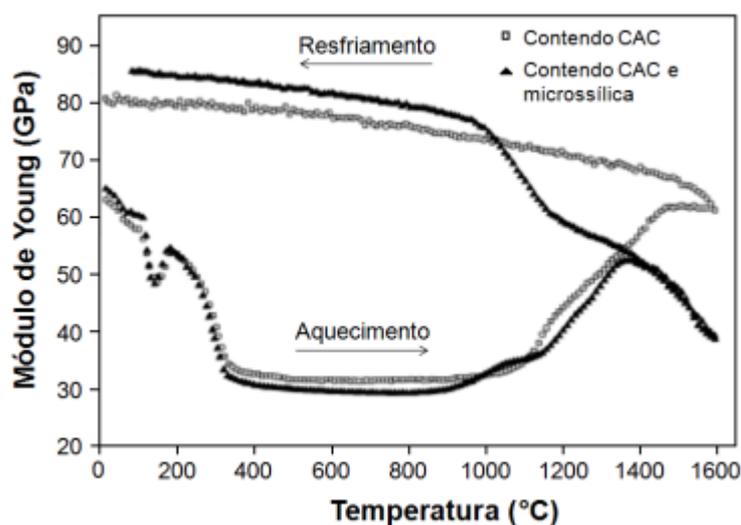


Figura 2.18 Módulo de Young em função da temperatura para concretos aluminosos contendo 12,5 %-p de cimento de aluminato de cálcio curados a 20°C. a) sem microsilica; b) contendo 1 %-p de microsilica [56].

2.3.4 Cálculo do módulo elástico em temperaturas elevadas

Para o caso de sólidos isotrópicos e cúbicos, o módulo elástico em função da temperatura pode ser determinado de acordo com a equação dada a seguir [61]:

$$E_T = E_0 \left(\frac{f_T}{f_0} \right) \left(\frac{1}{1 + \alpha \Delta T} \right) \quad (2.19)$$

onde, E_T e f_T são respectivamente o módulo elástico (Pa) a frequência de ressonância (Hz) na temperatura T ($^{\circ}\text{C}$); E_0 e f_0 o módulo elástico e a frequência de ressonância a temperatura ambiente; α é o coeficiente de expansão térmica linear médio ($1/^{\circ}\text{C}$) (considerando o intervalo de temperatura avaliado) e ΔT é a variação entre a temperatura de medida e a ambiente ($^{\circ}\text{C}$).

Para materiais que possuem coeficiente de expansão térmica linear médio em temperaturas elevadas, como no caso da alumina ($\alpha = 8 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), a diferença observada entre o módulo elástico calculado utilizando-se a Equação 2.19 e a Equação 2.16 para temperatura ambiente é menor que 0,9% [62]. Neste caso, o módulo elástico pode ser calculado por meio da substituição da frequência de ressonância na temperatura medida nas equações desenvolvidas para a temperatura ambiente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi organizado em três partes:

- (A) A primeira delas teve como objetivo principal a utilização de medidas de módulo elástico (E) a temperatura ambiente e de outras técnicas para avaliar o efeito de ligantes no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. Tal estudo visou a melhoria e entendimento do papel dos ligantes tradicionais (por exemplo, CAC) e o desenvolvimento de concretos aluminosos usando a magnésia em substituição ao CAC.
- (B) Na segunda parte, explorou-se as medidas de E em temperaturas elevadas (até 1400°C) para avaliação e desenvolvimento de concretos refratários aluminosos, principalmente do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. Outras técnicas como, porosidade aparente, sinterabilidade assitida, difração de raios X e simulações termodinâmicas também foram utilizadas para compreender as transformações microestruturais *in situ*.
- (C) Por fim, apresentou-se um tópico complementar para ilustrar o uso de medidas de E em função da temperatura em diferentes sistemas como: (1) concretos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ligados por alumina coloidal; (2) concretos aluminosos ligados por CAC, sílica e alumina coloidais e contendo um aditivo sinterizante [63]; e (3) concretos contendo elevado teor de carbono e antioxidantes [64].

3.1 Formulação dos concretos

Neste trabalho formulações de concretos refratários vibrados foram elaboradas de acordo com o modelo de empacotamento de Alfred ($q = 0,26$) [65]. As composições continham aluminas tabular (Almatis-EUA) como agregado ($d_p < 6\text{mm}$), alumina reativa (CL370, Almatis-EUA), microsílica (971U, Elkem Materials-Noruega), fontes de magnésia (Magnesita Refratários S.A., Brasil), cimento de aluminato de cálcio (CAC, Secar 71, Kerneos, França) e alumina tabular fina ($d_p < 45 \mu\text{m}$; Almatis-EUA) como os principais componentes da matriz.

As fontes de MgO adicionadas aos concretos refratários foram: sinter de MgO (SM) ou magnésias cáusticas (MC ou MC1), com áreas superficiais iguais a 1,05 m²/g, 11,12 m²/g e 24,57 m²/g, respectivamente (Magnesita Refratários S.A., Brasil). A Tabela 3.1 apresenta as propriedades físicas e as composições químicas das magnésias utilizadas.

Tabela 3.1 Propriedades físicas e composição química das fontes de magnésia selecionadas.

Fonte de MgO		SM	MC	MC1
Propriedades físicas e químicas	AS (m ² /g)	1,05	11,12	24,57
	D ₁₀ (µm)	0,55	2,05	2,00
	D ₅₀ (µm)	7,76	20,14	16,58
	D ₉₀ (µm)	35,48	52,19	51,09
	ρ (g/cm ³)	3,53	3,20	3,38
Composição química (%-p)	MgO	98,17	94,73	98,38
	CaO	0,84	0,42	0,88
	SiO ₂	0,33	1,58	0,17
	Al ₂ O ₃	0,12	0,35	0,05
	Fe ₂ O ₃	0,41	2,06	0,42
	MnO	0,13	0,86	0,10
	CaO/SiO ₂	2,54	0,27	5,18

AS: área superficial; D₁₀, D₅₀ e D₉₀: tamanho de partículas; ρ: densidade.

3.2 Parte A: Medidas do módulo elástico a temperatura ambiente como ferramenta para o desenvolvimento de concretos refratários

A fim de acompanhar e identificar os danos associados à hidratação da magnésia que podem ocorrer durante as etapas de cura e secagem, diferentes formulações de concretos foram avaliadas, sendo elas divididas em três grupos principais: 1) contendo cimento de aluminato de cálcio (CAC) como ligante e sem MgO (Tabela 3.2); 2) contendo CAC e MgO (Tabela 3.3) e 3) sem ligante e

contendo MgO (Tabela 3.4). O teor de água utilizado na preparação de cada formulação é apresentado na Tabela 3.5.

Inicialmente, o uso das medidas de E para o desenvolvimento de refratários foi avaliada utilizando-se três formulações de concretos e duas fontes de magnésia (6C1S; SM-6C1S e MC1-6C1S; SM-0C1S e MC1-0C1S; Tabela 3.2, Tabela 3.3 e Tabela 3.4, respectivamente). A escolha de composições contendo CAC e sem ligante foi realizada para verificar se as medidas do módulo elástico poderiam ser utilizadas em diferentes sistemas. No caso do MgO, utilizou-se as fontes com menor e maior reatividade (SM e MC1) com o objetivo de avaliar o uso das medidas de E como uma ferramenta para estudar a hidratação da magnésia (Tabela 3.1). As vantagens da utilização desta técnica foram apresentadas por meio de uma comparação com as medidas de resistência mecânica, porosidade, expansão volumétrica aparente (EVA) e ensaios de termogravimetria.

Tabela 3.2 Composições dos concretos refratários contendo cimento de aluminato de cálcio (CAC) e sem magnésia.

Matérias-primas	% -p		
	2C1S	4C1S	6C1S
Alumina tabular ($d \leq 6$ mm)	80	80	80
Alumina reativa (CL370)	11	9	7
Microsílica (971 U)	1	1	1
Cimento de aluminato de cálcio (Secar 71)	2	4	6
Alumina tabular ($d < 45$ μ m)	6	6	6

De acordo com a literatura, a adição de cimento [66,67] e microsílica [68] podem reduzir os efeitos deletérios associados à hidratação do MgO. Por isto, a combinação dos efeitos anti-dano do CAC e anti-hidratação da microsílica foi avaliada durante a cura e a secagem dos concretos refratários contendo fontes de magnésia com diferentes reatividades (SM, MC e MC1). Neste caso, foram utilizadas formulações contendo diferentes teores de CAC (0, 2, 4 ou 6 %-p) e uma quantidade fixa de microsílica (1 %-p), como indicado

nas Tabela 3.3 e Tabela 3.4. Composições sem magnésia e contendo 2, 4 ou 6 %-p de CAC também foram preparadas para comparação com as amostras contendo MgO (Tabela 3.2).

Tabela 3.3 Composições dos concretos refratários contendo cimento de aluminato de cálcio (CAC) e magnésia (SM, MC ou MC1).

Matérias-primas	% -p		
	2C1S	4C1S	6C1S
Alumina tabular ($d \leq 6$ mm)	80	80	80
Alumina reativa (CL370)	11	9	7
Microssílica (971 U)	1	1	1
Magnésia (SM, MC ou MC1)	6	6	6
Cimento de aluminato de cálcio (Secar 71)	2	4	6

Tabela 3.4 Composições dos concretos refratários sem cimento e contendo magnésia (SM, MC ou MC1).

Matérias-primas	% -p			
	0C0S	0C1S	0C2S	0C4S
Alumina tabular ($d \leq 6$ mm)	81	80	79	77
Alumina reativa (CL370)	7	7	7	7
Microssílica (971 U)	0	1	2	4
Magnésia (SM, MC ou MC1)	6	6	6	6
Alumina tabular ($d < 45$ μ m)	6	6	6	6

O efeito ligante do MgO e do sistema MgO-SiO₂ foi avaliado utilizando-se as três fontes de magnésia (Tabela 3.1). A avaliação do sistema MgO-SiO₂ foi realizada por meio da adição de teores distintos de microssílica (1 %-p, 2 %-p e 4%-p) a fim de controlar a hidratação da magnésia evitando seus efeitos deletérios (Tabela 3.4). Finalmente foi realizada uma comparação entre concretos ligados pelo sistema MgO e MgO-SiO₂ e uma composição sem magnésia contendo baixo teor de CAC (6C1S; Tabela 3.2).

Tabela 3.5 Teor de água adicionado nos concretos refratários.

Composição	Teor de água (%-p)						
	2C1S	4C1S	6C1S	0C0S	0C1S	0C2S	0C4S
SM	4,0	4,1	4,2	4,0	4,1	4,1	4,2
MC	4,8	5,0	5,3	5,1	5,2	5,2	5,4
MC1	5,1	5,5	5,9	5,1	5,8	6,1	6,4
Sem MgO	4,0	4,1	4,2	-	-	-	-

Devido aos efeitos deletérios associados à hidratação da magnésia, a maioria dos trabalhos encontrados na literatura investigou mecanismos anti-hidratação com a finalidade de reduzir ou até mesmo inibir esta reação. No entanto, partículas de hidróxido de magnésio podem apresentar diferentes morfologias, tais como, placas, lamelas, bastões, agulhas, entre outros, dependendo da temperatura e do pH do meio de cristalização [35]. Sendo assim, alterações na forma, tamanho de partícula, distribuição do tamanho de partículas e dispersão poderiam afetar a acomodação da brucita na estrutura dos concretos refratários e até mesmo contribuir para a melhoria de suas propriedades mecânicas. Considerando-se este aspecto, o ácido acético foi utilizado como aditivo para alterar o pH do meio e a cinética de cristalização do $Mg(OH)_2$, por se tratar de um agente hidratante [30].

Para avaliar o desempenho do ácido acético (agente hidratante) como indutor da formação de ligações entre as partículas por meio da hidratação do MgO, selecionou-se uma formulação sem ligante e microssilica (0C0S; Tabela 3.4) e duas fontes de magnésia (SM e MC1). A formulação sem ligante e sem microssilica foi escolhida para avaliar de forma isolada o efeito ligante da magnésia. Neste caso, foram utilizadas somente as magnésias com menor e maior área superficial (Tabela 3.1). Teores de 0,1 %-p ou 0,2 %-p de ácido acético glacial (Synth, Brasil) foram incorporados aos concretos juntamente com a água utilizada na mistura. O aumento da hidratação da magnésia indicou uma melhoria no desempenho dos concretos durante a cura, mas durante a secagem foram verificados problemas como o trincamento e a explosão. A fim de otimizar a secagem, composições contendo fibras de polipropileno também

foram avaliadas. Adicionou-se teores de 0,05%-p ou 0,1%-p de fibras de polipropileno (Fitesa S. A., Brasil), com comprimento de 3 mm, diâmetro de 15 μm e densidade igual a 0,91 g/cm^3 . Uma pequena quantidade adicional de água (0,1 %-p) foi necessária para a adequada moldagem dos concretos contendo fibras. Um resumo dos teores de aditivos e água utilizados na avaliação dos concretos contendo ácido acético é apresentado na Tabela 3.6

Tabela 3.6 Teores de aditivos e água adicionados à formulação sem cimento e sem microssílica (0C0S) .

Teor de aditivo (%-p)	Composições				
	SM-0C0S ou MC1-0C0S				
AAc (ácido acético)	0	0,1	0,2	0,2	0,2
PP (fibras de polipropileno)	0	0	0	0,05	0,1
Teor de água	-	-	-	4,1	5,2

3.2.1 Processamento dos concretos

O processamento dos concretos foi efetuado em um reômetro especialmente desenvolvido para preparação de tais materiais [69]. Para isto realizou-se: (1) homogeneização da massa seca por 30 segundos utilizando-se uma rotação de 25 rpm; (2) adição da água e mistura até o ponto de virada do concreto a uma rotação de 45 rpm; e (3) aumento da rotação para 55, 65 e 75 rpm em intervalos de 10 segundos, finalizando a etapa de mistura.

A dispersão dos concretos foi efetuada com o uso de um aditivo dispersante do tipo policarboxilato éter (0,2 %-p, Basf, Alemanha) e de água adicionada durante a etapa de mistura visando obter valores de fluidez inicial sob vibração de aproximadamente 80 % (norma ASTM C 680). A escolha de tal nível de fluidez teve como objetivo proporcionar uma moldagem adequada dos corpos de prova. Para os concretos contendo 2 %-p e 4 %-p de microssílica, foram utilizados 0,3 %-p de 0,4 %-p de dispersante, respectivamente (0C2S e 0C4S; Tabela 3.4).

Os concretos foram moldados na forma de barras ou cilindros, de acordo com os testes planejados. As amostras foram submetidas à cura a 50°C por 24h em uma câmara climática (Vöetsch 2020, Alemanha) com umidade relativa de 80%. Para avaliação da hidratação do MgO, o processo de cura foi acompanhado ao longo de 7 dias. Nos demais casos, as amostras foram curadas por 24h e secas a 110°C por 24h. Após a secagem, os corpos de prova foram queimados em diferentes temperaturas para a avaliação de suas propriedades. As queimas foram realizadas utilizando-se taxa de aquecimento de 1°C/min e patamar de 5h.

3.2.2 Preparação de suspensões aquosas

Com o intuito de avaliar o grau de hidratação da magnésia e a morfologia das partículas de hidróxido de magnésio formadas, suspensões aquosas foram preparadas misturando-se 10g de MgO (SM ou MC1) e 100 ml de água. A agitação foi mantida constante por 60 min a 50°C. O mesmo procedimento foi empregado para a hidratação do MgO em uma solução 0,2 mol/L de ácido acético (CH₃COOH). Após a agitação, a suspensão foi filtrada a vácuo e os sólidos lavados em água destilada e secos a 110°C por 24h. De acordo com Philips et. al. [34], um processo curto de lavagem em água destilada não causa mudanças significativas no tamanho ou forma das partículas, devido à baixa solubilidade do hidróxido de magnésio.

3.2.3 Medidas do módulo de elástico à temperatura ambiente

Para avaliação de E, os concretos foram moldados na forma de barras retangulares com dimensões aproximadas de 150 x 25 x 25mm³. Após 3 horas de cura, os corpos de prova foram cuidadosamente desmoldados e as medidas do módulo elástico iniciadas. O módulo de Young foi avaliado por meio da técnica de ressonância de barras utilizando-se o equipamento Scanelastic (ATCP, Brasil), de acordo com a norma ASTM C 1198-91(Figura 3.1). O arranjo

experimental deste ensaio consiste na excitação da amostra e na detecção de seu espectro de vibração por meio da utilização de transdutores piezoelétricos. A excitação é realizada em uma faixa de valores para obtenção das frequências naturais de ressonância das barras dos concretos. A partir dos modos normais de vibração o valor de E foi calculado utilizando-se as equações de Pickett, que relacionam o módulo elástico, as frequências naturais de vibração e as dimensões da amostra [45]. Para frequência fundamental de flexão das barras o módulo de Young é dado pela Equação 2.16.

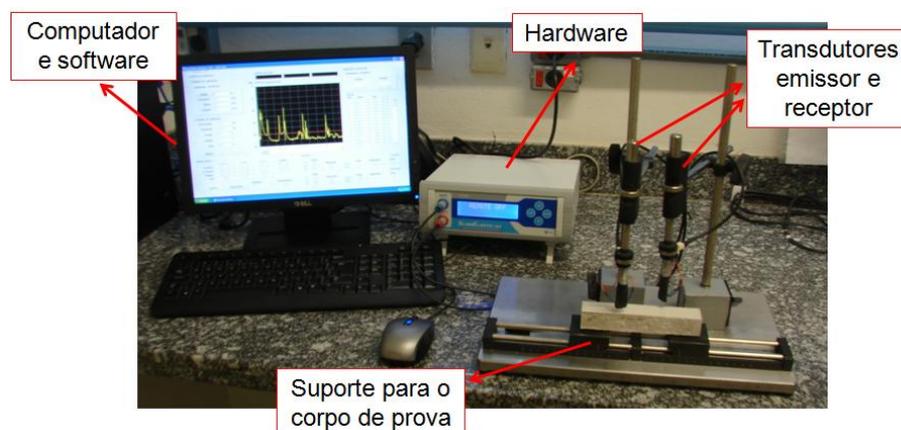


Figura 3.1 Equipamento Scanelastic para avaliação do módulo elástico à temperatura ambiente por meio do método de varredura de frequências.

3.2.4 Ensaio complementares

3.2.4.1 Análise termogravimétrica e testes de explosão de concretos

Os ensaios de termogravimetria dos concretos foram realizados após 1, 3, 5 e 7 dias de cura a 50°C e também após 24h de cura e secagem por 24h a 110°C . Todos os testes foram conduzidos até 800°C em um equipamento de análise termogravimétrica para concretos [70], utilizando-se uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ou $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. No caso dos testes de explosão, a taxa de aquecimento foi mais elevada ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$). A perda de massa acumulada (W)

e a velocidade de secagem (dW/dt) foram calculadas conforme as equações abaixo:

$$W(\%) = 100 \times \left(\frac{M_0 - M}{M_0 - M_f} \right) \quad (3.1)$$

$$\left(\frac{dW}{dt} \right)_i = \left(\frac{W_{(i+10)} - W_{(i-10)}}{t_{(i+10)} - t_{(i-10)}} \right) \quad (3.2)$$

onde, M_0 é a massa inicial (g), M é a massa instantânea (g) registrada em um tempo t_i (s) e M_f é a massa final da amostra (g). A taxa de secagem é expressa em %/min.

3.2.4.2 Análise termogravimétrica de particulados

Para a avaliação da estabilidade dos aditivos mineralizadores realizou-se ensaios de termogravimetria utilizando-se o equipamento STA 449 F3 Jupiter, da Netzsch, constituído basicamente por um forno de carbetto de silício, um sensor para DSC-TG com termopar do tipo S, e uma micro-balança com precisão de $1\mu\text{g}$. Cadinhos de alumina com tampa foram empregados como porta amostras. O procedimento de ensaio consistiu em uma etapa de aquecimento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1000°C , em atmosfera de ar sintético (80% N_2 -20% O_2) ou argônio com fluxo de $50\text{ ml}/\text{min}$.

3.2.4.3 Resistência mecânica (compressão diametral)

A resistência mecânica, após 1, 3, 5 ou 7 dias de cura e após a secagem a 110°C e tratamento térmico em diferentes temperaturas (300°C , 350°C ou 650°C), foi medida por compressão diametral segundo a norma ASTM C 496-90. Para isto utilizou-se um equipamento MTS (modelo 810, EUA) e taxa de

aplicação de carga constante (40 N/s). A tensão de ruptura foi calculada a partir da equação indicada abaixo:

$$\sigma_R = 2 \times \left(\frac{P_{\max}}{\pi LD} \right) \quad (3.3)$$

onde, σ_R é a tensão de ruptura (MPa), P_{\max} é a força de ruptura (N), L é a altura (mm) e D o diâmetro da amostra (mm).

3.2.4.4 Porosidade aparente

A porosidade aparente (PA) das amostras foi avaliada após cura, secagem ou queima em diferentes temperaturas utilizando-se o método de Arquimedes e querosene como fluido de imersão (norma ASTM C 830). O cálculo dos valores de PA foi realizado a partir dos dados do peso seco (P_s), peso imerso (P_i) e peso úmido (P_u), como indicado a seguir:

$$PA (\%) = 100 \times \left(\frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \right) \quad (3.4)$$

3.2.4.5 Expansão volumétrica aparente

O teste de expansão volumétrica aparente (EVA) consistiu em medir as dimensões de amostras cilíndricas (dados iniciais = 40 mm de diâmetro e 40 mm de altura) durante 7 dias de cura a 50°C com 80% de umidade relativa. O cálculo da EVA foi realizado considerando-se as seguintes equações:

$$V_i = h_i \times \pi \times \frac{(D_i - 2t)^2}{4} \quad (3.5)$$

$$\text{EVA}(\%) = 100 \times \left(\frac{V_E - V_0}{V_0} \right) \quad (3.6)$$

onde, V_i é o volume das amostras em um dado tempo (mm^3), h_i é a altura (mm), D_i é o diâmetro (mm) e t a espessura da parede do molde (mm). A expansão volumétrica aparente (Equação 3.6) foi obtida por meio da diferença entre o volume inicial da amostra (V_0) e o volume após a expansão (V_E).

3.2.4.6 Perda de água

Durante a cura, a perda de água associada à secagem foi determinada utilizando-se a equação:

$$W_{\text{acumulada}} = 100 \times \left(\frac{M_0 - M_f}{M_0} \right) \quad (3.7)$$

onde, $W_{\text{acumulada}}(\% \text{-p})$ é perda de água acumulada, M_0 a massa da amostra (g) no início da cura e M_f a massa final (g) após cada intervalo de tempo.

Por sua vez, a quantidade de água eliminada após cada tratamento térmico foi calculada por meio do parâmetro $W_D(\% \text{-p})$:

$$W_D = 100 \times \left(\frac{M_i - M_f}{M_f} \right) \quad (3.8)$$

onde, M_i é a massa (g) antes do tratamento térmico.

Primeiramente as amostras foram secas por 24 horas a 110°C e em seguida queimadas a 300°C (para os concretos sem cimento) ou 350°C (para os concretos com cimento) e 650°C , utilizando-se uma taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ e um patamar de 5 h. Para os concretos contendo CAC utilizou-se o tratamento térmico à 350°C para garantir a eliminação da maior parte dos hidratos de cimento.

3.2.4.7 Grau de hidratação

O grau de hidratação do MgO foi avaliado por meio da comparação entre a massa de água liberada durante a secagem (relativa à decomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$) e a quantidade teórica de água necessária para hidratar toda magnésia presente nos concretos. W_H foi calculado utilizando-se a equação [29]:

$$W_H(\%) = 100 \times \left(\frac{2,24 \times M_{350-600^\circ\text{C}}}{M_{\text{MgO}}} \right) \quad (3.9)$$

onde, 2,24 refere-se à razão entre a massa de 1 mol de MgO e 1 mol de H_2O (de acordo com a reação: $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$), $M_{350-600^\circ\text{C}}$ é a massa de água relativa à decomposição da brucita e M_{MgO} é a massa de magnésia da amostra (referente a porcentagem de MgO da formulação). Neste caso, considerou-se que após o tratamento térmico a 350°C por 5 horas, praticamente todos os hidratos de cimento foram decompostos [4,70]. Para os concretos sem cimento utilizou-se o intervalo de temperatura de $300-650^\circ\text{C}$. A perda de massa foi calculada a partir dos dados coletados nos ensaios de termogravimetria.

3.2.4.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A fim de avaliar a morfologia das partículas de hidróxido de magnésio formadas nos concretos com e sem ácido acético (AAc) e nas suspensões $\text{MgO}/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgO}/\text{solução } 0,2\text{M AAc}$, foram realizados ensaios de microscopia eletrônica da superfície fraturada dos concretos e dos pós hidratados, ambos após a secagem a 110°C por 24h. As amostras em pó foram dispersas em uma fita adesiva de carbono. Um equipamento Balzers, SCD50, Sputter Coater foi utilizado para o recobrimento das amostras com uma fina camada de ouro. As análises dos pós foram realizadas em um equipamento Philips XL-30 FEG

(USA), enquanto as superfícies fraturadas dos concretos foram avaliadas em um equipamento FEI Inspect S 50 (USA).

3.3 Parte B: Medidas do módulo elástico em temperaturas elevadas como ferramenta para o desenvolvimento de concretos refratários

Além do efeito do ligante (CAC), das fontes de MgO e da presença de ácido acético sobre as propriedades dos concretos durante as etapas de cura e secagem, ensaios complementares em alta temperatura (por exemplo, monitoramento da evolução de E em função da temperatura) também foram realizados ao longo do trabalho.

Primeiramente foram avaliados os concretos contendo CAC e sem MgO (Tabela 3.2). Como todas estas formulações continham 1%-p de microssílica, também foi preparada uma composição contendo 6%-p de CAC e sem a adição de microssílica para verificar a influência deste aditivo nas medidas de E em temperaturas elevadas (6C0S; Tabela 3.7).

Para o sistema Al_2O_3 -MgO foram avaliados os concretos contendo de 0-6 %-p de CAC e 1%-p de microssílica (Tabela 3.3; Tabela 3.4). Por causa do trincamento causado pela hidratação do MgO foram selecionadas duas fontes de magnésia (SM e MC). Mesmo assim, só foi possível ser avaliada a composição contendo MC e 6%-p de CAC (MC-6C1S).

Além dos parâmetros mencionados acima, foi efetuado também o estudo da influência de aditivos mineralizadores sobre a reação de espinelização *in situ* e as propriedades termomecânicas das composições contendo CAC e MgO (6C1S; Tabela 3.3) e duas fontes de magnésia (SM e MC). A magnésia MC1 não foi utilizada pela sua alta taxa de hidratação. Os mineralizadores foram adicionados substituindo a microssílica (1 %-p) e sendo que o teor de água permaneceu inalterado. Os aditivos utilizados foram o MgF_2 (Sigma-Aldrich, EUA), borato de magnésio (BM) e TiO_2 (Magnesita refratários S. A., Brasil), todos com pureza > 99%. Maiores detalhes destas novas formulações são apresentados na Tabela 3.8.

Tabela 3.7 Composição do concreto refratário contendo cimento de aluminato de cálcio (CAC), sem magnésia e microsilica.

Matérias-primas	%-p
	6C0S
Alumina tabular ($d \leq 6$ mm)	81
Alumina reativa (CL370)	7
Microsilica (971 U)	0
Cimento de aluminato de cálcio (Secar 71)	6
Alumina tabular ($d < 45$ μ m)	6
Teor de água	4,2

Tabela 3.8 Composições dos concretos refratários contendo CAC, magnésia (SM ou MC) e mineralizadores.

Matérias-primas	% -p		
	6CF	6CB	6CT
Alumina tabular ($d \leq 6$ mm)	80	80	80
Alumina reativa (CL370)	7	7	7
MgF ₂	1	-	-
BM	-	1	-
TiO ₂	-	-	1
Magnésia (SM ou MC)	6	6	6
Cimento de aluminato de cálcio (Secar 71)	6	6	6

3.3.1 Medidas do módulo elástico em temperaturas elevadas

As medidas do módulo de Young em função da temperatura também foram realizadas utilizando-se barras retangulares com dimensões aproximadas de 150 x 25 x 25 mm³. Os concretos foram avaliados após 24h de cura a 50°C e secagem a 110°C por 24h por meio da técnica de ressonância de barras utilizando-se o equipamento Scanelastic (ATCP, Brasil), de acordo com a norma ASTM C 1198-91. Este sistema foi acoplado a um forno elétrico

que permite o aquecimento das amostras até 1400°C e a utilização de diferentes taxas de aquecimento/resfriamento e tempo de patamar [62]. Uma ilustração do equipamento e a indicação de alguns componentes são apresentadas na Figura 3.2. O módulo elástico dos concretos foi avaliado ao longo das etapas de aquecimento/resfriamento.

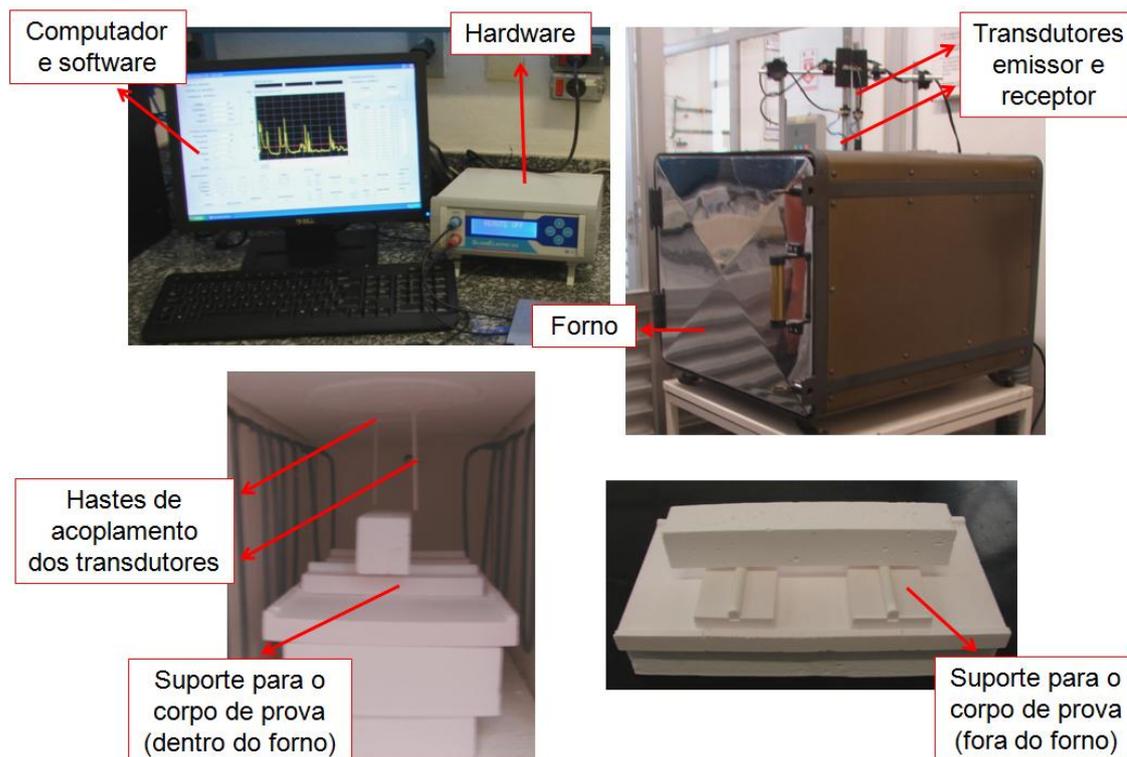


Figura 3.2 Equipamento para medidas de módulo elástico em temperaturas elevadas (até 1400°C) por meio do método da varredura de frequências.

3.3.2 Ensaios complementares

Além das caracterizações indicadas a seguir, foram realizados os testes de porosidade aparente dos concretos após a secagem a 110°C e queima em diferentes temperaturas (800°C, 1000°C, 1200°C e 1500°C) e a análise termogravimétrica (DSC/TG) do fluoreto de magnésio e da fonte de boro-magnésio. O procedimento destes ensaios foi descrito na seção 3.2.4.

3.3.2.1 Expansão térmica e sinterabilidade assistida

As reações expansivas *in situ* e a retração por sinterização foram verificadas por meio de ensaios de sinterabilidade assistida utilizando-se um equipamento modelo RUL 421E (Netzsch). A taxa de variação dimensional foi determinada por meio da derivada da curva de expansão. Os ensaios foram realizados utilizando-se amostras cilíndricas (pré-calcinadas a 600°C por 5 horas) com dimensões aproximadas de 50 mm x 50 mm e um furo central de 12,4 mm. O teste foi realizado até 1500°C, com patamar de 5 horas, taxa de aquecimento de 3°C/min e uma carga compressiva de 0,02 MPa.

3.3.2.2 Difração de raios X

Para avaliação das fases cristalinas presentes nas matérias-primas, concretos e matriz (partículas < 100 µm) após a secagem (110°C) ou queima em temperaturas elevadas (800°C, 1000°C, 1200°C e 1500°C), os materiais foram processados em um moinho vibratório (Comercial AMEF Ltda, modelo AMP1-M) até que sua granulometria fosse inferior a 325 mesh (< 43 µm). Em seguida, as amostras em pó foram avaliadas em um difratômetro de raios X, modelo D8 Focus, da Bruker, equipado com goniômetro de 200,5 mm de raio, tubo de cobre (40 kV, 40 mA, $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$), filtro de níquel (para reter a radiação $CuK\beta$) e fenda de 0,6 mm. O intervalo de varredura avaliado foi de 4° a 80°, em passos de 0,021° com duração de 0,2 segundos cada. A identificação das fases contidas nos difratogramas foi realizada com o software Diffractplus Eva (Bruker).

3.3.2.3 Estereomicroscopia

A formação de trincas e microtrincas nos concretos refratários foi avaliada após os ensaios de módulo elástico a quente. Para isto, utilizou-se um estereomicroscópio Stemi 2000C (Zeiss) cujo sistema óptico permite um

aumento de até 50x. A aquisição de imagens foi realizada por uma câmera acoplada ao sistema AxioCam ERc 5s, resolução de até 5 megapixels, faixa dinâmica de 1:1300 e profundidade de cores de 36 bit RGB.

3.3.2.4 Simulações termodinâmicas

Simulações termodinâmicas foram realizadas utilizando-se o programa FactSage TM - versão 6.2 (Thermfact and GTT - Technologies, Universidade Federal de São Carlos, FAI) para melhor entender as transformações de fase nos concretos refratários em temperaturas elevadas. Nos cálculos foram utilizados os bancos de dados Fact53 e FToxid. Para prever a composição de fases nos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$, utilizou-se o módulo “Equilib” considerando-se temperaturas entre 800°C e 1500°C e atmosfera oxidante (0,025%-p de O_2 adicionado ao sistema). Este módulo considera como possíveis fases: gases, líquidos, sólidos estequiométricos e outras soluções sólidas não-estequiométricas. Os cálculos da energia livre de Gibbs para reações entre os óxidos do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ e MgF_2 ou TiO_2 foram realizados utilizando-se o módulo “Reaction” considerando-se temperaturas entre 25°C e 1500°C. Diagramas de equilíbrio de fases também foram calculados utilizando-se o módulo “Phase diagram”. Neste caso, simulou-se o diagrama $\text{MgF}_2\text{-MgO}$ e cortes do sistema $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ a 800°C, 1000°C, 1200°C e 1500°C.

3.4 Parte C: Tópico complementar – Medidas do módulo elástico a quente para o desenvolvimento de concretos avançados

A fim de demonstrar a característica “multiuso” das medidas de E em função da temperatura, avaliou-se o comportamento de concretos avançados. Neste caso, foram selecionadas as seguintes composições: (1) aluminosos ligados por CAC, sílica e alumina coloidais e contendo um aditivo sinterizante; e (2) concretos contendo elevado teor de carbono e antioxidantes.

As composições dos concretos contendo o agente sinterizante são indicadas na Tabela 3.9. Suspensões de alumina coloidal contendo 40 %-p (VP 640 ZX) e 60 %-p (VP Disp. 460 ZX) de sólidos foram adicionadas simultaneamente (Evonik Degusa GmbH, Hanau-Wolfgang, Alemanha). Para a sílica coloidal, utilizou-se apenas uma suspensão contendo 50 %-p de sólidos (Bindzil 50/80; Eka Chemicals, Bohus, Suécia). Tanto para as formulações contendo CAC quanto para as suspensões coloidais o teor de ligante utilizado foi 4 %-p. O teor de água foi ajustado de acordo com um alvo de fluidez inicial livre de 60%.

Tabela 3.9 Composições dos concretos refratários ligados por CAC, alumina coloidal ou sílica coloidal contendo um aditivo sinterizante.

Matérias-primas	%p					
	C	CAS	A	AAS	S	SAS
Alumina tabular ($d \leq 6$ mm)	77	77	81	81	81	81
Alumina reativa (CL370)	19	17	19	17	19	17
Cimento de aluminato de Cálcio (Secar 71)	4	4	-	-	-	-
Alumina coloidal	-	-	4	4	-	-
Sílica coloidal	-	-	-	-	4	4
Aditivo sinterizante	-	2	-	2	-	2
Dispersante (poli-carboxilato) ^a	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Gelificante (MgO, 98 %-p) ^b	-	-	0,01	0,01	0,01	0,01
Água total (suspensão + água livre)	4,4	4,4	5,3	5,3	5,0	5,0

^aBasf, Trostberg, Alemanha. ^bMagnesita S. A., Brasil.

Para os concretos contendo carbono, a dispersão foi garantida adicionando-se um aditivo dispersante a base de polimetacrilato (0,2 %-p, Darvan-7S, R.T. Vanderbilt, Norwalk, Conn.) e o teor de água das composições foi ajustado de acordo com um alvo de fluidez inicial livre de 60%. A incorporação e dispersão das diferentes fontes de carbono foi garantida utilizando-se um surfactante não-iônico com razão HBL (Hydrophilic-Lyophobic

Balance) igual a 8, que possibilita compatibilizar a superfície praticamente apolar das partículas de carbono com o meio aquoso. Uma descrição detalhada das formulações avaliadas é apresentada na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 Composições dos concretos refratários contendo alto teor de carbono.

Materias-primas (%-p)	R	2A	2B	5SBC
Alumina tabular (d <6 mm)	53	47	47	44
Carbeto de silício (d < 6 mm) ^a	20	20	20	20
Alumina reativa (CL370C)	14	18	18	16
Cimento de aluminato de cálcio (Secar 71)	2	2	2	2
Microsilica (971-U)	1	1	1	1
Al ₄ SiC ₄ (< 50 µm)	-	2	-	-
Silício metálico (Silgrain) ^b	-	-	-	5
Borosilicato de sódio ^c	-	-	-	1
Carbeto de boro ^d	-	-	2	1
Coque	2	2	2	2
Piche	5	5	5	5
Negro de fumo	3	3	3	3
Teor de água (%)	5.4	5.4	5.4	6.3

^aTreibacher, Brasil. ^bElkem Refractories, Noruega. ^cFerro Enamel, Brasil.

^dChina Brasilis, China.

3.4.1 Ensaios complementares

Além das caracterizações indicadas a seguir, foram realizados os testes de porosidade aparente, expansão térmica e simulações termodinâmicas para os concretos. O procedimento destes ensaios foi descrito nos tópicos anteriores.

3.4.1.1 Resistência a flexão a quente

Medidas de resistência mecânica a quente foram utilizadas para correlação com as medidas de E em função da temperatura para concretos avançados contendo um aditivo sinterizante a base de boro. Amostras na forma de barras (25 mm x 25 mm x 150 mm) foram preparadas e caracterizadas em um equipamento de flexão três pontos (Modelo HBTS 422, Netzsch, Alemanha). Os testes foram realizados de acordo com a norma ASTM C 583-80 para corpos de prova previamente queimados em diferentes temperaturas (800°C e 1000°C) utilizando-se uma taxa de aquecimento de 1°C/min e patamar de 5 horas. Ao longo dos ensaios, os corpos de prova foram submetidos a uma taxa de aplicação de carga de 12,5 N/seg e as amostras foram avaliadas nas mesmas temperaturas utilizadas na etapa de queima (800°C e 1000°C).

3.4.1.2 DRX quantitativo

A composição de fases dos concretos contendo carbono foi determinada por difração de raios X modelo D8 Focus, da Bruker. Mais detalhes do equipamento e do procedimento adotado nos testes foram apresentados na seção 3.3.2.250. A quantificação das fases cristalinas presentes nos materiais foi realizada por meio do método de Rietveld utilizando-se o programa TOPAS (Bruker, Alemanha).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, seção 4.1, será apresentada uma avaliação das três fontes de magnésia utilizadas ao longo do trabalho, destacando a diferença de reatividade entre estas matérias-primas. Para maior clareza, as seções seguintes, serão divididas em três partes. Os resultados apresentados da seção 4.2 a 4.5 tratam da utilização de medidas do módulo de Young (E) a temperatura ambiente, além de outras técnicas, para explorar o sistema Al_2O_3 -MgO, visando um melhor entendimento do papel dos ligantes tradicionais e o desenvolvimento de concretos utilizando-se a magnésia como ligante. Na segunda parte, seções 4.6 a 4.8, as medidas de E em temperaturas elevadas serão utilizadas para a avaliação e desenvolvimento de concretos aluminosos, especialmente para compreender as transformações microestruturais *in situ* no sistema Al_2O_3 -MgO. Finalmente, na seção 4.9, as medidas de módulo elástico a quente serão empregadas no estudo de concretos avançados, contendo ligantes coloidais, um aditivo sinterizante ou elevado teor de carbono.

4.1 Parte A: Medidas do módulo elástico a temperatura ambiente como ferramenta para o desenvolvimento de concretos refratários

4.1.1 Avaliação das fontes de MgO utilizadas

A Figura 4.1a apresenta os resultados de atividade (tempo de neutralização) em função da área superficial para cada uma das fontes de MgO utilizadas. Quanto menor o tempo de neutralização maior é a atividade da fonte de magnésia. A amostra de SM (com menor área superficial) apresentou o maior tempo de neutralização e, portanto, é a fonte de magnésia menos reativa. O valor da atividade foi maior com o aumento da área superficial, entretanto, a diferença do tempo de neutralização entre fontes de magnésia com elevada área superficial foram menos aparentes. Este comportamento indicou que a atividade não depende apenas da área superficial, mas também da composição química das partículas, uma vez que o sínter que possui menor

D_{50} e D_{90} , mas não apresentou o menor tempo de neutralização. Fontes de magnésia cáustica são obtidas em temperaturas relativamente baixas (850-1000°C) e, conseqüentemente, possuem menor tamanho de cristais. Em temperaturas mais elevadas, como da produção do sinter de MgO (1800-2000°C), com o crescimento dos grãos o arranjo atômico torna-se mais regular, ocorrendo uma redução da quantidade de defeitos cristalinos.

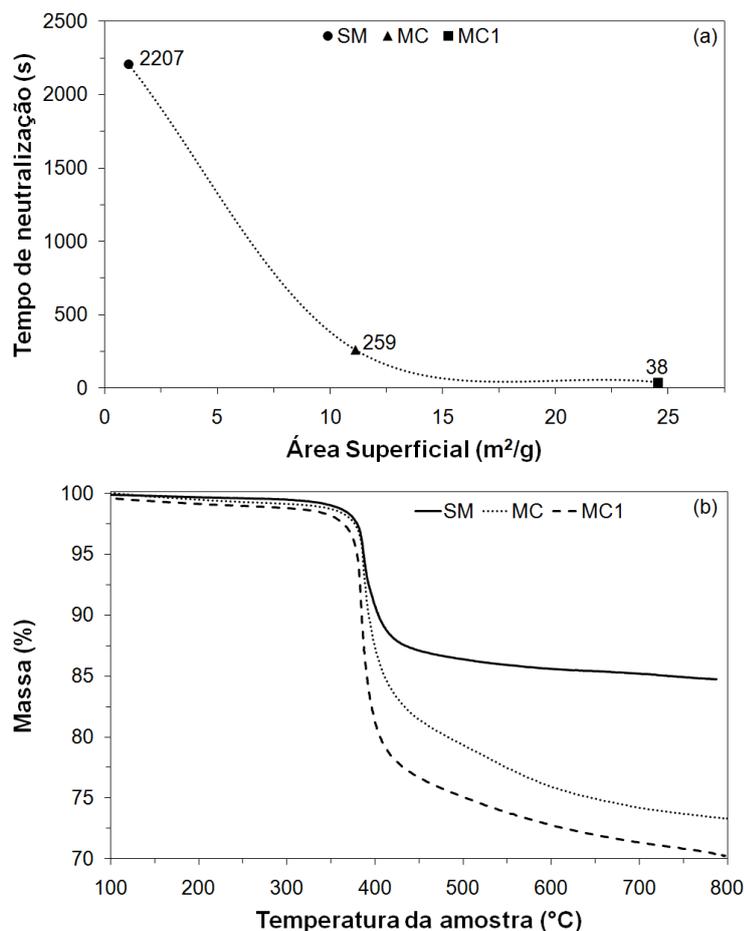


Figura 4.1 (a) Tempo de neutralização em função da área superficial da fonte de MgO e (b) perda de massa em função da temperatura para as suspensões aquosas de sinter de magnésia (SM) e magnésias cáusticas (MC e MC1) a 50°C por 1 hora.

Os resultados de perda de massa para as suspensões de MgO/H₂O são apresentados na Figura 4.1b. Para as fontes de magnésia mais reativas espera-se a formação de uma quantidade maior de brucita, tanto pela maior

área superficial quanto pela maior densidade de defeitos. Como indica a Figura 4.1b, os resultados de perda de massa estão de acordo com esta relação e também mostraram que a decomposição do hidróxido de magnésio ocorreu na mesma faixa de temperatura (acima de 350°C) independentemente da fonte de MgO utilizada.

Para as condições adotadas na preparação das suspensões verificou-se que todas as fontes de magnésia apresentaram um grau de hidratação significativo, pois de acordo com a relação estequiométrica de decomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, espera-se uma perda de massa próxima de 30%. Com base nas diferenças de perda de massa e nos valores de atividade observados as fontes de magnésia SM, MC e MC1 foram classificadas como de reatividade baixa, médio-alta e alta, respectivamente.

4.1.2 Módulo elástico como ferramenta para avaliação da hidratação da magnésia em concretos refratários.

Considerando-se a necessidade de novas metodologias para a investigação da hidratação do MgO em concretos refratários, avaliou-se a hidratação da magnésia, durante a cura e secagem, utilizando-se medidas do módulo de Young obtidas por meio da técnica de ressonância de barras. O efeito da hidratação nas propriedades elásticas foi determinado para concretos contendo cimento de aluminato de cálcio (CAC) ou não (sem ligante), e para duas fontes distintas de MgO (SM e MC1). As vantagens da utilização desta técnica foram apresentadas por meio de uma comparação com as medidas de resistência mecânica, porosidade, expansão volumétrica aparente (EVA) e ensaios de termogravimetria.

4.1.2.1 Avaliação da cura de concretos contendo magnésia

A Figura 4.2a apresenta os resultados do módulo elástico (E) e da resistência mecânica em função do tempo de cura (a 50°C, em ambiente

saturado em água) para dois concretos contendo magnésia cáustica, com 6 % p de CAC (MC1-6C1S) ou sem cimento (MC1-0C1S). Para a composição MC1-6C1S, tanto os valores de E quanto de resistência mecânica aumentaram no período inicial, atingiram a máxima intensidade e, em seguida, diminuíram até o sétimo dia de cura. Enquanto o módulo elástico começou a decrescer após o segundo dia de cura, a redução da resistência mecânica só é observada após o terceiro dia. Estes resultados indicam que apesar das medidas de E e de resistência mecânica serem equivalentes a avaliação do módulo elástico é mais prática (pois as mesmas amostras podem ser usadas durante todo período de cura) e permite delinear com maior precisão a evolução da microestrutura do concreto em função do tempo de cura. Adicionalmente, como a resistência mecânica é principalmente dependente do tamanho do defeito e do acabamento superficial, observa-se um desvio padrão muito maior que dos valores de E, que não foi perceptível nas figuras por causa da escala usada. Quando a fonte de MgO empregada é menos reativa, como no caso do sinter de magnésia (SM), observou-se um aumento inicial dos valores de E e de resistência mecânica, que atingiram a intensidade máxima e permaneceram praticamente constantes até o sétimo dia de cura (Figura 4.2b).

Os resultados apresentados na Figura 4.2 indicaram dois comportamentos distintos para a evolução do módulo elástico durante a cura. No primeiro, o aumento rápido de E seguido de uma queda indicou que a expansão associada à hidratação da magnésia não foi acomodada pela estrutura (Figura 4.2a). Já no segundo, o aumento gradativo de E até o sétimo dia de cura mostrou que não ocorreram danos devido à formação de brucita (Figura 4.2b). Um dos motivos para tal foi o menor grau de hidratação observado no SM (Figura 4.1b).

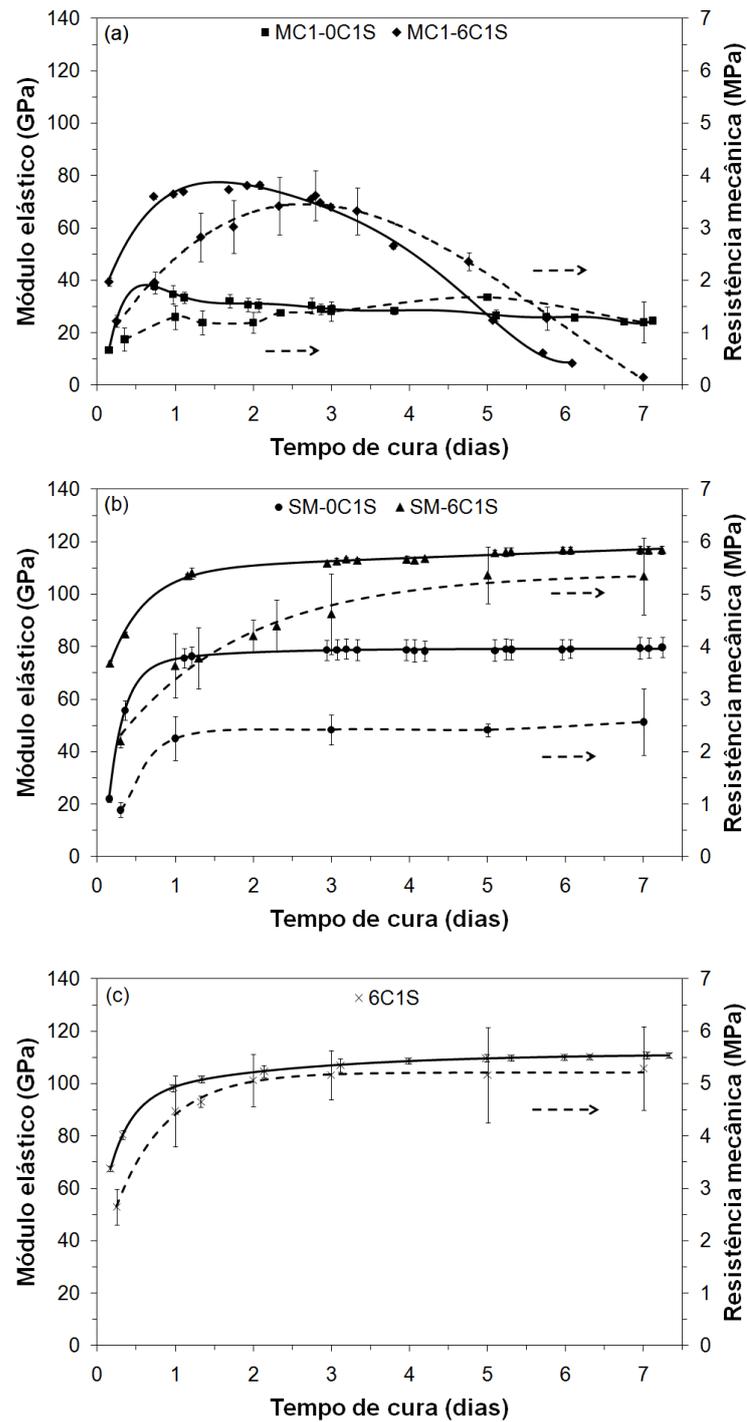


Figura 4.2 Módulo elástico e resistência mecânica (compressão diametral) em função do tempo de cura para concretos contendo: a) MC1, sem cimento (MC1-0C1S) ou contendo CAC (MC1-6C1S); b) SM, sem cimento (SM-0C1S) ou contendo CAC (SM-6C1S); c) CAC e sem MgO (6C1S).

O aumento e a redução dos valores do módulo de Young durante a cura estão relacionados principalmente às alterações nas frequências fundamentais de ressonância flexural, na densidade e nas dimensões das amostras. À medida que novas fases são desenvolvidas, devido à hidratação do cimento e da magnésia, ligações entre as partículas são continuamente formadas, resultando em uma redução na porosidade e, conseqüentemente, em um aumento do módulo de Young. Por outro lado, a geração de trincas contribui para a redução da rigidez dos concretos.

Além da fonte de magnésia, outro fator importante que diferenciou o comportamento entre os concretos estudados foi a presença de cimento de aluminato de cálcio. Durante a hidratação do CAC ocorre a precipitação e o crescimento de cristais de hidratos, responsáveis pela formação de uma rede que permite a ligação entre as partículas e confere maior resistência mecânica aos corpos. Por isto os concretos contendo CAC (MC1-6C1S e SM-6C1S) apresentam maior resistência mecânica do que as composições semelhantes sem cimento (MC1-0C1S e SM-0C1S). De forma geral, quanto maior a hidratação do CAC, maior a resistência mecânica e menor a porosidade. No entanto, apesar da superior resistência mecânica permitir maior expansão sem que ocorram danos, a menor porosidade diminui a possibilidade de acomodação adequada da brucita na estrutura do concreto [4].

Uma composição contendo 6 %-p de CAC e sem magnésia foi utilizada como referência para avaliar o efeito da hidratação do MgO no módulo elástico e na resistência mecânica, cujos resultados são apresentados na Figura 4.2c. Comparando-se as amostras 6C1S (Figura 4.2c) e SM-6C1S (Figura 4.2b), ambas com o mesmo teor de água (4,2 %-p), observou-se um pequeno aumento de E para a segunda (SM-6C1S), indicando que a formação de novas ligações devido à hidratação do MgO contribuíram para o aumento da rigidez. Por outro lado, para a resistência mecânica o desvio padrão foi grande, tornando difícil avaliar o efeito da formação de brucita. Entretanto, a adição de magnésia também contribui positivamente com a resistência mecânica do concreto, quando sua hidratação não gera microtrincas [71]. De acordo com estes resultados, para as composições contendo CAC, o aumento dos valores

de E e de resistência mecânica deve-se a hidratação do cimento e a uma pequena contribuição devido à formação de brucita. No caso das composições sem cimento (MC1-0C1S e SM-0C1S, Figura 4.2a e b), a magnésia atuou como ligante e sua contribuição para o aumento de E e da resistência mecânica foi maior, pois formou-se uma quantidade superior de brucita, suficiente até mesmo para destruir o corpo, como verificou-se posteriormente para a amostra MC1-0C1S.

Para as composições contendo MC1 e SM (até o segundo e terceiro dia de cura, respectivamente) observou-se um aumento da porosidade enquanto a expansão volumétrica aparente ainda era nula, o que foi associado à eliminação de água livre (Figura 4.3a e b). Como pode ser observado na Figura 4.3a, a redução do módulo elástico os concretos MC1-0C1S e MC1-6C1S (Figura 4.2a) foi acompanhada por um aumento da porosidade e da expansão volumétrica aparente. A maior quantidade de água exigida para a mistura adequada das amostras MC1-0C1S e MC1-6C1S resultou em maior nível de porosidade, menores rigidez e resistência mecânica, indicando que a combinação de maior reatividade e propriedades mecânicas inferiores ocasionou a formação de trincas. Entretanto, o aumento da resistência mecânica para a composição contendo CAC contribuiu para um atraso na queda de E (Figura 4.2a). Com relação aos concretos contendo SM, após terceiro dia de cura, a porosidade permaneceu praticamente constante e não ocorreu expansão (Figura 4.3b), o que é coerente com os resultados de E (Figura 4.2b). O concreto sem MgO (6C1S, Figura 4.3c) também não apresentou expansão e sua porosidade permaneceu praticamente constante após o primeiro dia de cura. Adicionalmente, comparando-se a composição SM-6C1S e a amostra sem MgO, 6C1S, observou-se que a presença de síter de magnésia resultou em menores níveis de porosidade devido à formação de brucita, enquanto na presença de magnésia cáustica ocorreu o contrário (MC1-6C1S).

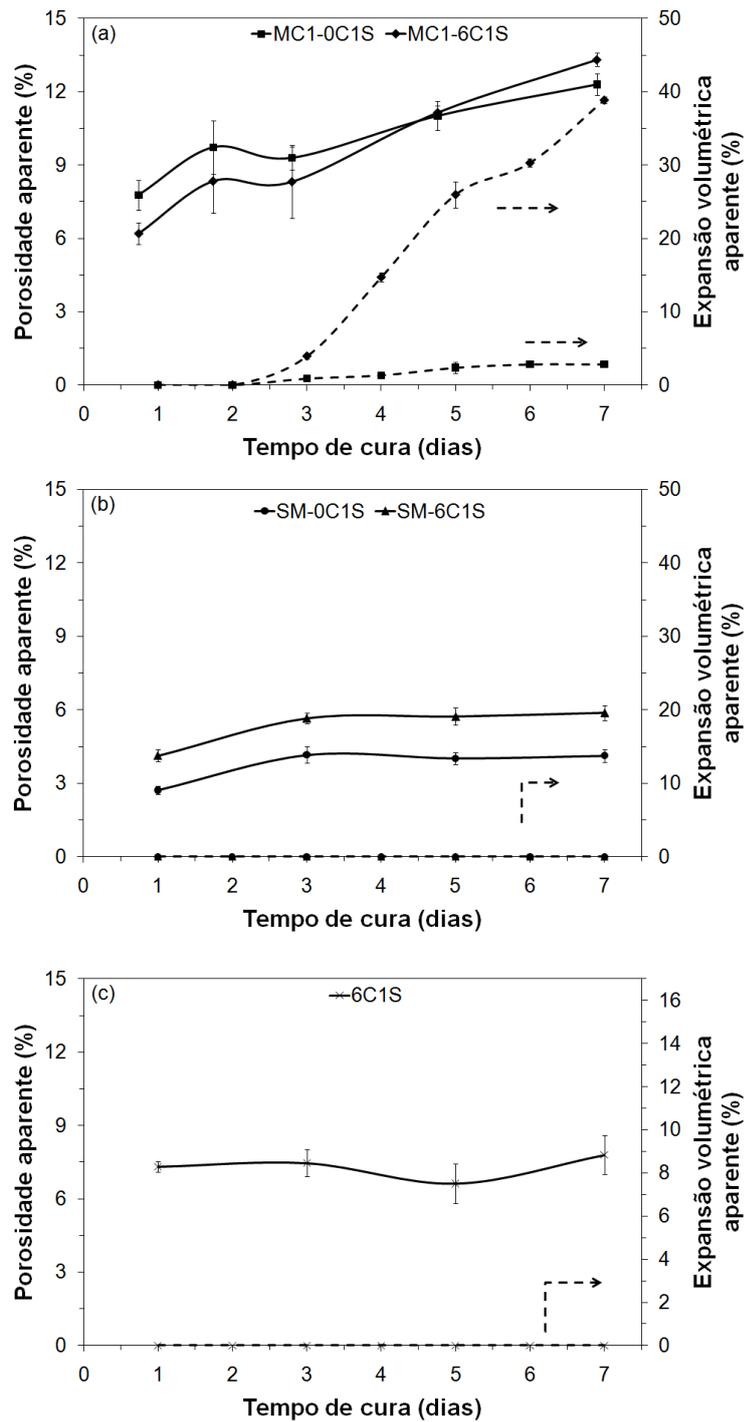


Figura 4.3 Porosidade aparente e expansão volumétrica aparente em função do tempo de cura para concretos contendo: a) MC1, sem cimento (MC1-0C1S) ou contendo CAC (MC1-6C1S); b) SM, sem cimento (SM-0C1S) ou contendo CAC (SM-6C1S); c) CAC e sem MgO (6C1S).

Os resultados da perda de água acumulada em função do tempo de cura são apresentados na Figura 4.4. A água eliminada durante a cura, medida como perda de massa, pode ser associada principalmente à evaporação da água livre e à saída de água devido à conversão de hidratos metaestáveis do cimento aluminoso, C_2AH_8 e CAH_{10} , para o hidrato estável C_3AH_6 ($3CaO.Al_2O_3.6H_2O$) [11].

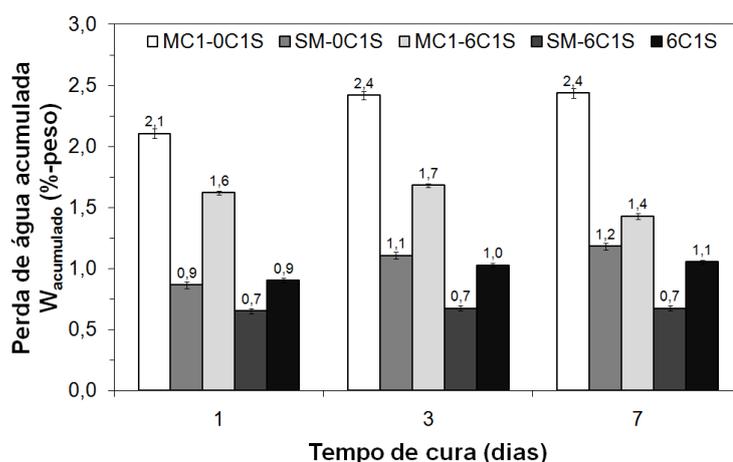


Figura 4.4 Perda de água acumulada ($W_{acumulada}$) em função do tempo de cura para os concretos sem cimento (MC1-0C1S e SM-0C1S) e contendo CAC (MC1-6C1S, SM-6C1S e 6C1S).

De acordo com os resultados experimentais as maiores perdas de água foram observadas até o terceiro dia de cura, sendo que após este período a massa das amostras permaneceu constante ou sofreu pequenas alterações (Figura 4.4). Para as condições de cura adotadas, a maior perda de água livre foi observada no final do primeiro dia de cura e foi significativamente superior para concretos contendo MC1 por causa do maior teor de água usado no processamento (5,8 a 5,9 % em peso). Por outro lado, uma quantidade superior de água ficou retida nos concretos MC1-6C1S e SM-6C1S, em relação às formulações semelhantes sem cimento, devido à hidratação do CAC. Além disso, para a amostra MC1-6C1S (Figura 4.4), observou-se que entre o terceiro e sétimo dia de cura uma redução na perda de água acumulada, que pode ser resultado do trincamento das amostras (Figura 4.5) e conseqüente exposição

dessas novas superfícies ao vapor de água, possibilitando a hidratação da magnésia e o ganho de massa.

O aspecto visual do corpo de prova mostrado na Figura 4.5 reforça esta idéia, pois a face do concreto apoiada sobre o substrato ficou menos exposta ao vapor de água e apresentou menor trincamento, ou seja, menor hidratação do MgO, causando o empenamento da amostra. Os resultados também indicaram maior perda de água durante a cura para da amostra 6C1S em relação à SM-6C1S, por causa da hidratação da magnésia (Figura 4.4).

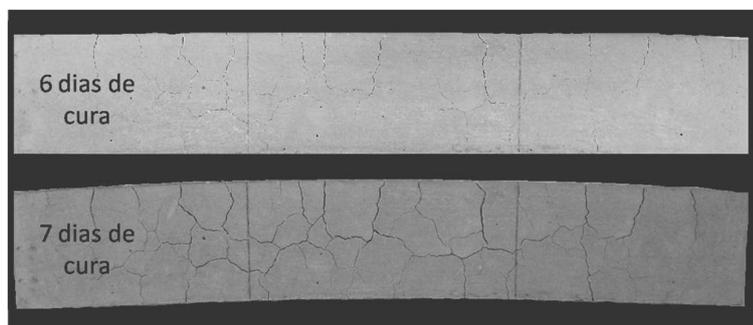


Figura 4.5 Aspectos visuais do concreto MC1-6C1S após 6 e 7 dias de cura a 50°C em ambiente saturado. Corpo de prova com dimensões aproximadas de 150 x 25 x 25 mm³.

Apesar de ter sido observado um aumento da porosidade no início da cura, não ocorreu simultaneamente uma redução dos valores de E para todas as composições, indicando que nesse período a formação de novas ligações químicas (devido à hidratação do CAC e da magnésia) contribuiu mais significativamente para o aumento da rigidez. O concreto MC1-6C1S apresentou expansão e redução da rigidez simultânea enquanto para a amostra MC1-0C1S, antes do final do primeiro dia, observou-se uma queda do módulo elástico e expansão nula (Figura 4.2a e Figura 4.3a). De acordo com estes resultados, utilizando-se as medidas de E foi possível detectar, de forma antecipada, pequenos danos causados pela hidratação do MgO que não foram observados por meio da expansão (EVA) ou da resistência mecânica.

4.1.2.2 Avaliação da secagem de concretos contendo magnésia

Os resultados do módulo de Young indicaram que, após 1 dia de cura, apenas a composição MC1-0C1S apresentou queda de E devido à hidratação do MgO (Figura 4.2). No entanto, após a secagem a 110°C notou-se uma diminuição do módulo elástico das composições MC1-0C1S e MC1-6C1S em relação as amostras úmidas, devido à formação de trincas (Figura 4.6a). Tal resultado indicou que o vapor de água acelerou a hidratação do MgO e que os danos são mais evidentes na etapa de secagem que na de cura. Na secagem, a vaporização da água livre aumenta o nível de pressão dentro dos concretos, podendo resultar em danos microestruturais [70,72], que podem ser mais severos quando os corpos possuem baixa resistência mecânica, como no caso dos materiais sem cimento.

Para as composições contendo MC1, a queda de E (Figura 4.6a) e o aumento da porosidade (Figura 4.7) durante a secagem foram resultado da remoção da água e da formação de trincas, observadas visualmente na Figura 4.8. Apesar do trincamento durante a secagem a 110°C, a resistência mecânica aumentou devido à formação de hidratos estáveis do cimento aluminoso [11]. Entre 110°C e 650°C observou-se um aumento adicional da porosidade e pequenas variações dos valores de E e de resistência mecânica, devido à propagação das trincas e à decomposição dos hidratos. Estes resultados ressaltaram a importância da utilização de medidas de E para a detecção de danos que não podem ser observados visualmente mas são indicados como uma diminuição do módulo elástico. Sendo assim, a avaliação do módulo de Young também é relevante para o controle da etapa de secagem dos concretos contendo magnésia, uma vez que neste estágio ocorre um aumento da velocidade de hidratação do MgO.

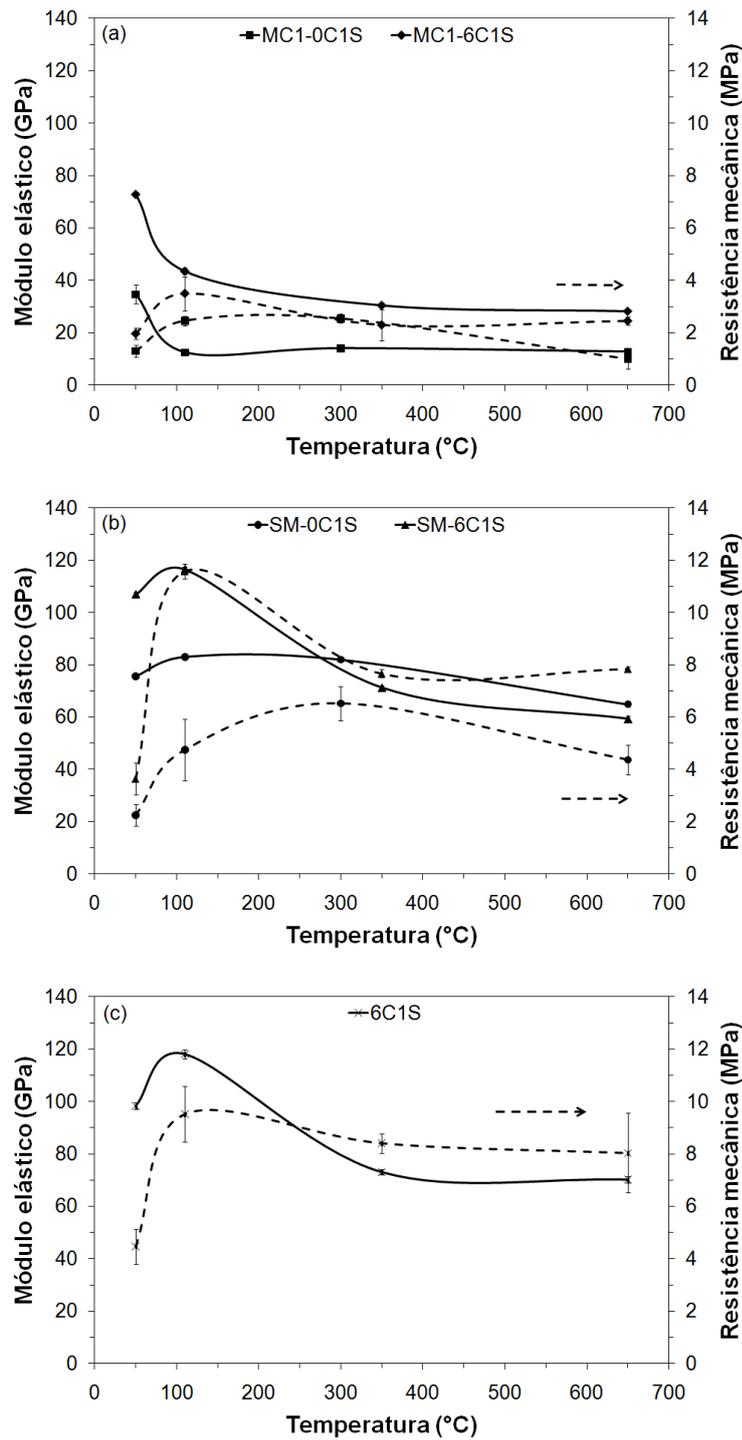


Figura 4.6 Módulo elástico e resistência mecânica após 1 dia de cura e após secagem a 110°C, 300°C ou 350°C e 650°C para concretos contendo: a) MC1, sem cimento (MC1-0C1S) ou contendo CAC (MC1-6C1S); b) SM, sem cimento (SM-0C1S) ou contendo CAC (SM-6C1S); c) CAC e sem MgO (6C1S).

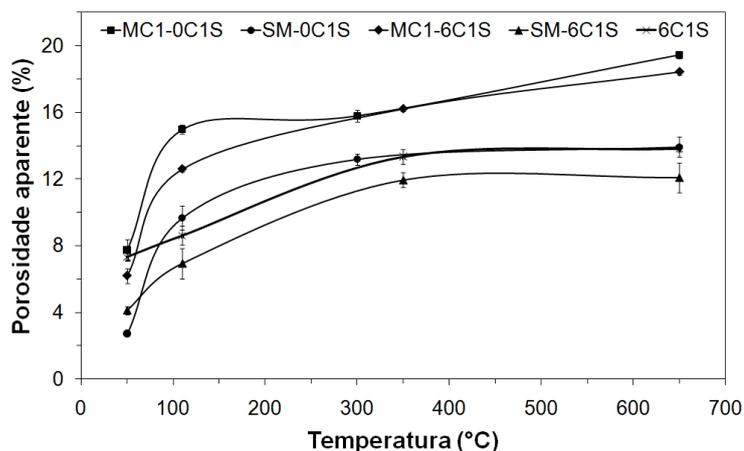


Figura 4.7 Porosidade aparente após 1 dia de cura e após secagem a 110°C, 300°C ou 350°C e 650°C para os concretos sem cimento (MC1-0C1S e SM-0C1S) ou contendo CAC (MC1-6C1S, SM-6C1S e 6C1S).

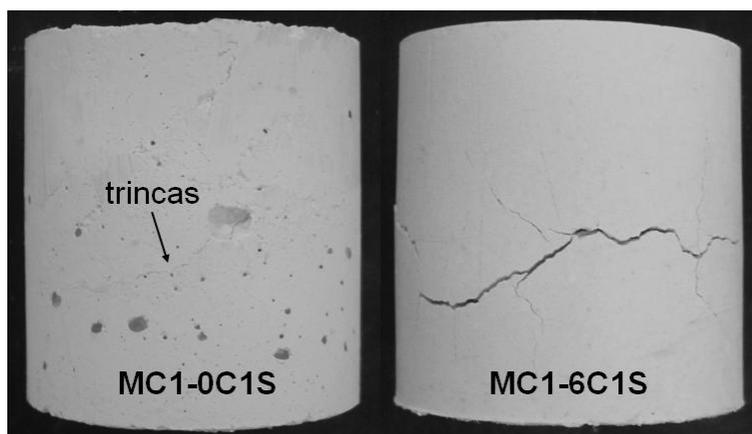


Figura 4.8 Aspectos visuais dos concretos MC1-0C1S e MC1-6C1S após um dia de cura (50°C) e um dia de secagem a 110°C. Corpo de prova cilíndrico com dimensões aproximadas de 40 mm x 40 mm.

Um comportamento distinto foi observado para os concretos contendo SM, onde houve aumento de E , da resistência mecânica e da porosidade após secagem por 1 dia a 110°C (Figura 4.6b e Figura 4.7). Comparando-se as amostras SM-0C1S e SM-6C1S, a segunda mostrou menor aumento de porosidade devido a conversão de hidratos de cimento e à saída de uma quantidade menor de água livre. Para secagem em temperaturas mais elevadas, 300°C ou 350°C e 650°C, ocorreu um aumento adicional da

porosidade e uma redução da rigidez e da resistência mecânica dos corpos-de-prova devido à decomposição dos hidratos. As composições 6C1S e SM-6C1S apresentaram comportamento semelhante, um aumento do módulo elástico após secagem a 110°C (em relação as amostras úmidas) e posterior diminuição de E devido a decomposição dos hidratos de cimento e da brucita, acompanhado por um aumento da porosidade (Figura 4.6c e Figura 4.7). Adicionalmente, comparando-se os concretos contendo SM e MC1, os primeiros apresentaram pequenas mudanças na porosidade após o tratamento térmico à 300°C ou 350°C, o que foi um indicativo da quantidade menor de brucita.

Durante a secagem de concretos refratários, em temperaturas inferiores a 100°C, ocorre a saída da água fisicamente adsorvida principalmente por meio da evaporação. Com o aumento da temperatura (acima de 100°C), a água livre é removida da estrutura por meio da ebulição, ocorrendo uma redução da distância média entre as partículas e um aumento da resistência mecânica em relação as propriedades do concreto à verde [57]. Somado a isto, a conversão de hidratos metaestáveis para AH_3 ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) e C_3AH_6 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$) também pode ter contribuído para o aumento da resistência mecânica [11]. Entre 210°C e 360°C ocorre a decomposição dos hidratos do cimento aluminoso [11], e entre 350°C e 600°C do hidróxido de magnésio [4], aumentando a porosidade e reduzindo a resistência mecânica.

Considerando-se a eliminação gradual de água da estrutura dos concretos, tratamentos térmicos foram realizados em temperaturas distintas, visando-se avaliar a quantidade de água eliminada em cada estágio. Primeiramente, após 1 dia de cura a 50°C, as amostras foram secas a 110°C por 24 h e a quantidade de água removida avaliada. Em seguida as mesmas amostras foram submetidas a um tratamento térmico (taxa de aquecimento de 1 °C/min) a 300°C (para os concretos sem cimento) ou 350°C (para as composições contendo CAC) e, depois, a 650°C (todos utilizando-se um patamar de 5 horas). Para os concretos contendo CAC utilizou-se o tratamento térmico à 350°C para garantir a eliminação da maior parte dos hidratos de cimento. A Figura 4.9 mostra o teor de água eliminado em cada uma das

temperaturas de secagem (W_D). À 110°C , uma quantidade elevada de água foi eliminada em todos os materiais, sendo que para as composições contendo CAC observou-se valores relativamente inferiores devido à hidratação do cimento e formação de fases hidratadas.

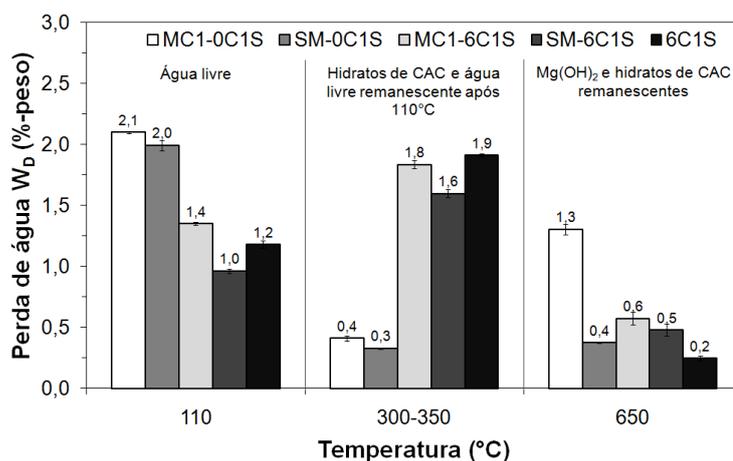


Figura 4.9 Teor de água removido (W_D) após 1 dia de cura a 50°C e após secagem a 110°C , 300°C ou 350°C e 650°C para os concretos sem cimento (MC1-0C1S e SM-0C1S) ou contendo CAC (MC1-6C1S, SM-6C1S e 6C1S).

Uma vez que para secagem em temperaturas menores que 350°C não ocorre a decomposição do hidróxido de magnésio [57] e a maior parte dos hidratos de cimento se decompõem [4,70], a quantidade de água removida após o tratamento térmico a 300°C (concretos sem cimento) e a 350°C (amostras contendo CAC) foi atribuída principalmente à água livre remanescente e aos hidratos de CAC (Figura 4.9). Sendo assim, a água eliminada no tratamento à 650°C foi associada à brucita e à uma pequena quantidade de hidratos de CAC remanescentes. Para as formulações MC1-6C1S e SM-6C1S, a perda de água associada aos hidratos de cimento foi de 1,84 %-p e 1,6 %-p, respectivamente, indicando que uma quantidade maior de hidratos foi formada para o concreto MC1-6C1S, devido ao teor mais elevado de água utilizado no processamento (5,9 %-p). Por outro lado, ao comparar as composições SM-6C1S e 6C1S, com mesmo teor de água (4,2 %-p), notou-se que na amostra contendo MgO parte da água foi consumida na hidratação da

magnésia e, conseqüentemente, ocorreu a formação de uma quantidade menor de hidratos de CAC, como indicaram as perdas de água na Figura 4.9 (1,6 %-p e 1,91 %-p, respectivamente).

Para a avaliação da quantidade de brucita formada dois aspectos importantes devem ser considerados, o efeito da microsilica e do cimento de aluminato de cálcio. De acordo com a literatura, na presença de microsilica, uma camada protetora insolúvel de silicato de magnésio hidratado é formada na superfície das partículas de MgO, reduzindo-se assim sua velocidade de hidratação [68]. Por outro lado, a dissolução dos aluminatos de cálcio, durante a reação de hidratação do CAC, resulta em um aumento significativo do pH e da concentração de íons OH^- no meio [12]. Conseqüentemente, devido ao princípio de deslocamento químico, em pH alcalino, a hidratação do sínter de MgO é favorecida [66,67]. Para a magnésia cáustica, o pH do meio não é muito afetado pela adição de CAC, uma vez que esta fonte de MgO é muito mais reativa e causa um grande aumento do pH durante sua hidratação [66].

Utilizando-se a Equação 3.9, a perda de água associada à brucita e aos hidratos de CAC remanescentes (Figura 4.9) foi convertida no grau de hidratação da magnésia, como mostra a Figura 4.10. De acordo com os cálculos, na presença de CAC o grau de hidratação da MC1 diminuiu cerca de 50% enquanto para o SM ocorreu um aumento de aproximadamente 22%. Como a hidratação da MC1 não é significativamente afetada pela presença de CAC, o menor grau de hidratação observado foi atribuído à competição entre o CAC e o MgO pela água livre. Para os concretos contendo SM, apesar dos cálculos sugerirem que na presença de CAC ocorreu a formação de uma quantidade maior de brucita, este resultado não foi atribuído ao efeito do cimento favorecendo a hidratação do sínter, pois os resultados de termogravimetria (Figura 4.11) indicaram que ocorreu o contrário. Este comportamento exemplifica a dificuldade de quantificar a hidratação do MgO na presença de cimento, uma vez que parte dos hidratos de CAC permanecem na estrutura dos concretos após o tratamento térmico à 350°C.

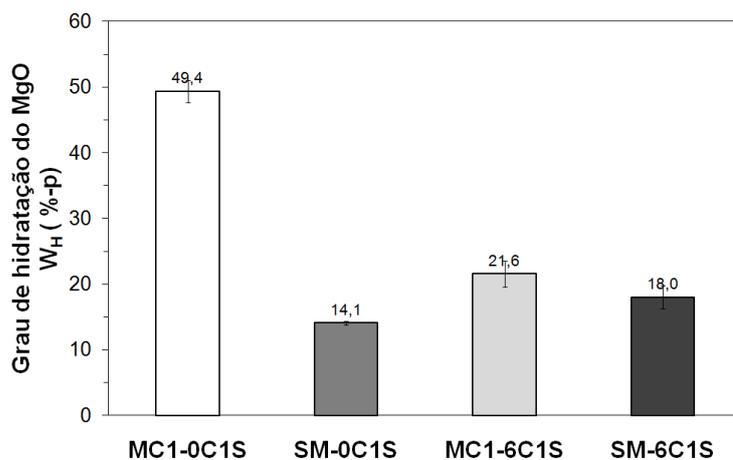


Figura 4.10 Grau de hidratação do MgO dos concretos após 1 dia de cura a 50°C e após 1 dia de secagem a 110°C para os concretos sem cimento (MC1-0C1S e SM-0C1S) ou contendo CAC (MC1-6C1S e SM-6C1S).

A hidratação da magnésia foi ainda investigada por meio de ensaios de termogravimetria. As amostras foram primeiramente curadas por 1 ou 7 dias a 50°C e em seguida secas a 110°C por 24 h para eliminação da água livre (exceto a composição MC1-6C1S, onde foram utilizados 1 e 3 dias de cura, pois após este período a amostra se desintegrou durante a secagem). As Figura 4.11 e Figura 4.12 apresentam os resultados obtidos quanto à velocidade de secagem e à perda de massa durante a secagem. As curvas da velocidade de secagem em função da temperatura para concretos contendo CAC e MgO normalmente são constituídas por dois picos principais: o primeiro, abaixo de 360°C, relacionado à decomposição dos hidratos do CAC [4,70,57] e o segundo, acima de 350°C, devido à decomposição do hidróxido de magnésio [4,57]. O pico associado à desidratação do cimento pode ser atribuído aos hidratos AH_3 ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) e C_3AH_6 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$), normalmente formados quando a cura é realizada acima de 35°C, e que se decompõem entre 210-300°C e 300-360°C, respectivamente [11].

Para os concretos sem CAC (0C1S, Figura 4.11a e b), os picos de decomposição do $Mg(OH)_2$ são claramente observados, indicando que ocorreu a formação de uma quantidade superior de hidróxido, pois a área abaixo dos picos é proporcional a quantidade de hidratos formados. Na presença de

cimento, pode ocorrer uma sobreposição entre os picos de decomposição dos hidratos do CAC e da brucita, dificultando a observação do pico relacionado ao hidróxido de magnésio, principalmente quando a quantidade de $Mg(OH)_2$ formada é pequena, como para a amostra SM-6C1S. Para a composição SM-0C1S, mesmo após a secagem a $110^\circ C$, uma pequena quantidade de água permaneceu na estrutura do concreto, como indicado pelo pico abaixo de $300^\circ C$. O pico de decomposição dos hidratos de CAC pode ser observado aproximadamente entre $210-360^\circ C$ para todos os concretos (Figura 4.11a-c). Apesar da decomposição da gibsita (AH_3) normalmente ocorrer no intervalo de $210-300^\circ C$, este composto pode também se converter para boemita (AH), que por sua vez se decompõe entre $450^\circ C$ e $550^\circ C$ [11]. Sendo assim, para o concreto 6C1S, o pico de decomposição observado próximo a $500^\circ C$ foi atribuído à presença de boemita (Figura 4.11c).

Além dos hidratos de cimento e da brucita para a composição MC1-6C1S pode ter sido formado um composto conhecido como hidrotalcita ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}.4H_2O$) [73,74,75,76]. A hidrotalcita é formada por camadas de hidróxido de alumínio e magnésio separadas por uma região inter-lamelar, que contém moléculas de água e diferentes ânions. Sua geração ocorre quando alguns dos íons Mg^{2+} da brucita são substituídos por Al^{3+} , resultando em uma folha de octaedros carregada positivamente, cuja neutralidade é mantida por meio dos ânions inter-lamelares [73,74]. A expansão causada pela formação de hidrotalcita é ainda maior que da brucita, pois sua densidade é menor ($\rho_{Brucita} = 2,54 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_{Hidrotalcita} = 2,18 \text{ g/cm}^3$) e possui maior espaçamento inter-lamelar ($h_{Brucita} = 3,4 \text{ \AA}$ e $h_{Hidrotalcita} = 23 \text{ \AA}$) [73,74]. Entretanto, sua formação é favorecida somente quando a razão de íons Mg^{2+}/Al^{3+} é igual a 3:1 ou 2:1 [75].

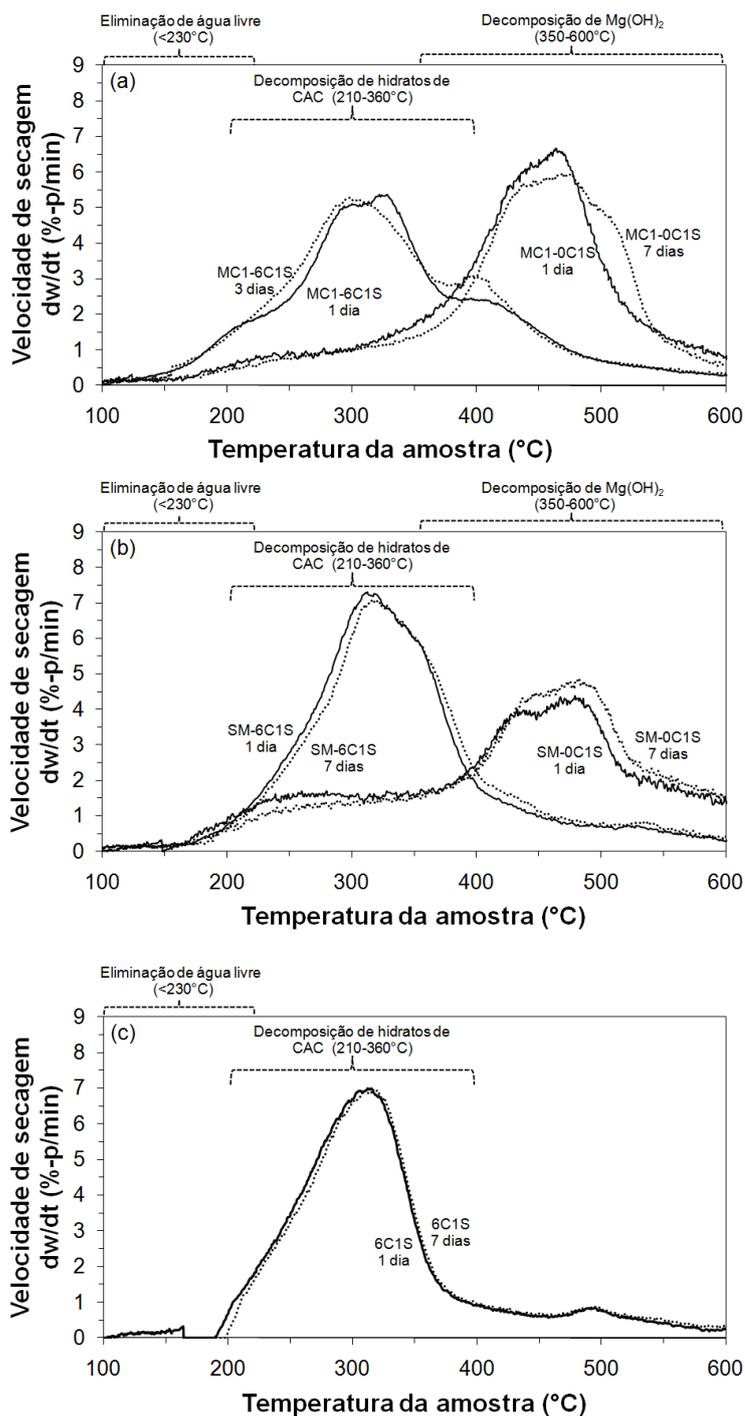


Figura 4.11 Velocidade de secagem em função da temperatura da amostra para diferentes períodos de cura (1 e 3 ou 7 dias) e após 1 dia de secagem a 110°C para concretos: a) MC1, sem cimento (MC1-0C1S) ou contendo CAC (MC1-6C1S); b) SM, sem cimento (SM-0C1S) ou contendo CAC (SM-6C1S); c) CAC e sem MgO (6C1S).

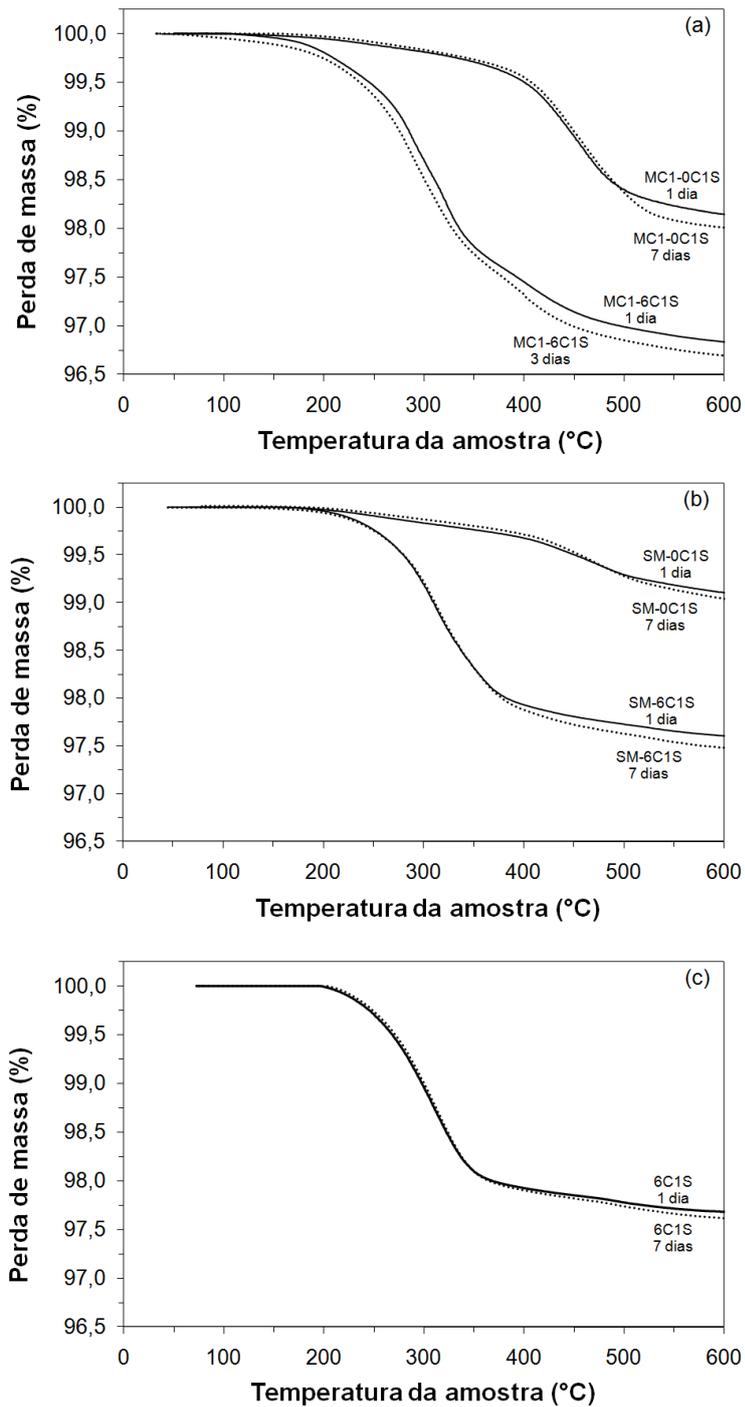


Figura 4.12 Perda de massa em função da temperatura da amostra para diferentes períodos de cura (1 e 3 ou 7 dias) e após 1 dia de secagem a 110°C para concretos contendo: a) MC1, sem cimento (MC1-0C1S) ou contendo CAC (MC1-6C1S); b) SM, sem cimento (SM-0C1S) ou contendo CAC (SM-6C1S); c) CAC e sem MgO (6C1S).

No caso do concreto MC1-6C1S, onde a proporção CAC/MgO é de 1:1, este composto pode ocorrer apenas em pequenas quantidades [66]. Como ocorre uma concentração maior de íons Mg^{2+} na superfície das partículas de MgO, a hidrotalcita pode ser formada como um filme recobrendo as partículas de magnésia e dificultando a hidratação posterior [66,76], pois a hidrotalcita apresenta baixa solubilidade em água. Além disto, sua decomposição normalmente é observada em intervalos próximos aos de decomposição dos hidratos de CAC. Primeiramente (próximo a $220^{\circ}C$), há uma perda da massa associada à água interlamelar e, em seguida ($360^{\circ}C$), a perda de massa devido aos grupos OH^{-} e CO_3^{2+} [77].

Entre 1 e 7 dias de cura não foram observadas diferenças significativas em relação a hidratação da magnésia e do cimento nas curvas de velocidade de secagem, como mostra a Figura 4.11a-c. Por outro lado, nota-se um pequeno aumento na perda de massa entre o primeiro e o sétimo dia de cura (Figura 4.12), indicando que uma quantidade adicional de brucita e hidratos de CAC foi formada após o primeiro dia. Neste caso, a hidratação da magnésia provavelmente ocorreu apenas nos contornos de grão. Para a MC1, que possui menor tamanho de cristais, e, conseqüentemente, partículas com maior densidade de defeitos e elevada área superficial, a hidratação foi superior.

De forma geral, o acompanhamento do módulo elástico (E) utilizando-se o método de ressonância de barras apresentou-se como uma técnica eficiente para a avaliação da hidratação do MgO em concretos refratários durante a cura. Em relação às medidas de resistência mecânica (obtidas por compressão diametral), o módulo elástico permitiu determinar de forma mais precisa a evolução da microestrutura do concreto em função do tempo de cura, com a vantagem de ser ainda um método não-destrutivo. Adicionalmente, as medidas de E apresentaram desvio padrão muito menor e permitiram a detecção prévia do início da formação de trincas durante a cura em comparação com outras técnicas como a resistência mecânica e a expansão volumétrica aparente (EVA).

A evolução de E durante a cura para os concretos contendo diferentes fontes de MgO apresentou dois comportamentos distintos, que foram

relacionados à ocorrência de danos devido à expansão causada pela formação da brucita e à habilidade da estrutura de acomodar adequadamente a expansão. Para as composições contendo MC1, o acompanhamento do módulo elástico também indicou que o aumento da rigidez associado ao CAC atrasa o início dos danos devido à hidratação da magnésia.

Na etapa de secagem, uma redução do módulo elástico foi observada para as composições contendo MC1 devido à formação de trincas, enquanto ocorreu aumento na resistência mecânica. Tal resultado evidenciou a importância da utilização do módulo de Young para a detecção de danos causados pela hidratação da magnésia que não podem ser observados visualmente. Sendo assim, a avaliação *in situ* da evolução de E em função do tempo e da temperatura de secagem podem revelar aspectos relevantes sobre a hidratação da magnésia em temperaturas intermediárias (até 800°C).

4.1.3 Fontes de magnésia e seu potencial para produção de concretos refratários espinelizados in-situ

Fontes de magnésia com partículas mais grosseiras apresentam menor reatividade, o que retarda sua reação com a alumina para formar o $MgAl_2O_4$ [19]. Por outro lado, magnésias com maior área superficial específica apresentam maiores valores de atividade, favorecendo a formação de uma quantidade superior de espinélio e a redução da temperatura de início de reação entre o MgO e Al_2O_3 [78,79]. Entretanto, devido ao problema de expansão volumétrica associado à hidratação do MgO, o uso de magnésias mais reativas em concretos refratários é sempre evitado.

Neste sentido, avaliou-se a incorporação de fontes de magnésias com reatividades distintas (sinter de MgO ou magnésias cáusticas) em concretos refratários aluminosos, adicionando-se diferentes teores de cimento de aluminato de cálcio (0, 2, 4 ou 6 %-p) e uma quantidade fixa de microssílica (1 %-p). A combinação do efeito anti-dano do cimento de aluminato de cálcio e anti-hidratação da microssílica foi avaliada durante a cura e a secagem dos

concretos refratários, resultando em rotas para a incorporação de fontes de magnésias com diferentes reatividades nestes materiais.

4.1.3.1 Testes de termogravimetria

Os resultados de termogravimetria das composições MgO/H₂O e do tempo de neutralização da magnésia em ácido acético indicaram que quanto maior é a área superficial maior é o valor da atividade e da perda de massa durante o aquecimento, sendo que a decomposição do Mg(OH)₂ formado ocorre na mesma faixa de temperatura (acima de 350°C), independente da fonte de MgO.

Na Figura 4.13 são apresentados os resultados de termogravimetria após 24h de cura a 50°C e secagem por 24h a 110°C para os concretos avaliados. Para os concretos sem MgO, reduzindo-se o teor de cimento ocorreu uma diminuição da quantidade de hidratos de CAC (Figura 4.13a), pois a área abaixo dos picos é proporcional a quantidade do constituinte que se decompõe. Um comportamento semelhante em relação ao teor de CAC também foi observado para os concretos contendo fontes distintas de MgO (Figura 4.13b-d), como indicaram os picos entre 180°C e 400°C.

Nas composições contendo CAC (2, 4 ou 6 %-p) e sínter de MgO (Figura 4.13b), o cimento e a microssílica atuam sobre a magnésia simultaneamente, mas os resultados de termogravimetria indicaram que o efeito da microssílica (1 %-p) reduzindo a velocidade de hidratação foi mais pronunciado, pois não se observou claramente a formação de brucita (não se verifica nenhum pico evidente de decomposição em T > 350°C). Isto ocorre porque o aumento do pH associado à hidratação do CAC também favorece a dissolução da microssílica [68] e, conseqüentemente, melhora sua eficiência como aditivo anti-hidratação. Entretanto, quando as magnésias cáusticas são empregadas (Figura 4.13c e d), a decomposição da brucita passa a ser observada nos concretos ligados por cimento, pois a quantidade de microssílica adequada é dependente da área superficial da fonte de magnésia [80].

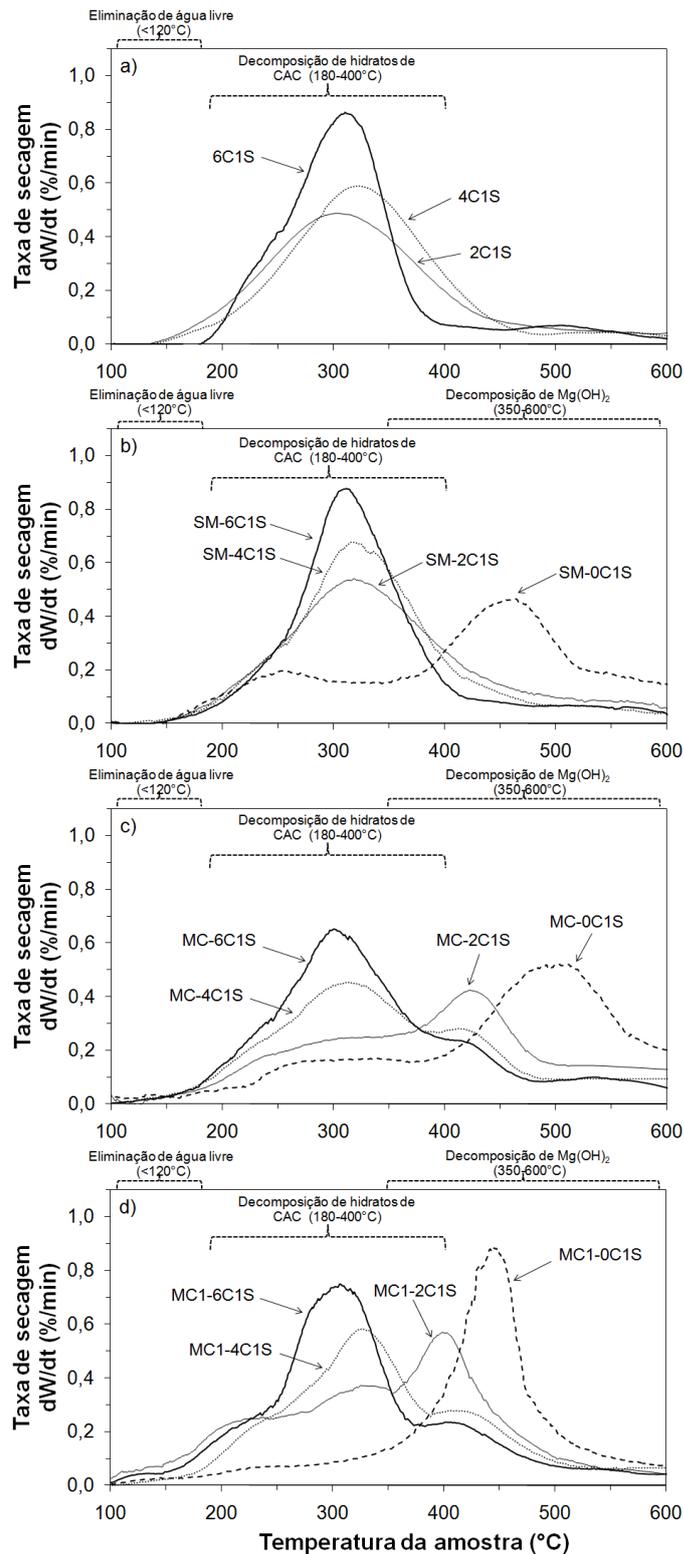


Figura 4.13 Taxa de secagem em função da temperatura da amostra para concretos contendo diferentes teores de cimento (6C1S, 4C1S, 2C1S ou 0C1S), com ou sem MgO após 1 dia de cura a 50°C e 1 dia de secagem a 110°C: a) sem MgO; b) contendo SM; c) contendo MC e d) contendo MC1.

Devido à competição entre o CAC e o MgO pela água disponível no meio, à medida que o teor de cimento é reduzido uma quantidade maior de água estará disponível para reagir com a magnésia, podendo resultar num aumento da hidratação. No caso dos concretos contendo sínter de MgO, observou-se a formação de uma quantidade significativa de brucita apenas na a composição SM-0C1S (Figura 4.13b). Entretanto, para as amostras contendo MC e MC1 notou-se claramente um aumento da intensidade dos picos de decomposição da brucita à medida que o teor de CAC foi reduzido de 6 %-p para 0 %-p (Figura 4.13c e d).

4.1.3.2 Avaliação da etapa de cura

O aumento da resistência mecânica resultante da adição de cimento permite que os concretos suportem maiores tensões de tração, devido a expansão associada à hidratação do MgO, sem que ocorram danos. Por outro lado, a formação de hidratos de CAC também é acompanhada por uma redução da porosidade, que diminui a possibilidade de acomodação adequada do hidróxido de magnésio [4]. Sendo assim, o efeito do teor de cimento para o concreto contendo MgO pode ser significativamente alterado quando magnésias mais reativas são utilizadas. Este comportamento foi avaliado para as diferentes fontes de MgO utilizando-se medidas de módulo de elástico e de porosidade aparente cujos resultados são apresentados nas Figura 4.14 e Figura 4.15, respectivamente.

Para os concretos contendo cimento de aluminato de cálcio observou-se no período de cura um aumento gradativo do módulo elástico devido à precipitação dos hidratos [7]. Como conseqüência, reduzindo-se o teor de cimento ocorreu uma diminuição do valor de E após 7 dias de cura (Figura 4.14a). Simultaneamente, para as condições de cura adotadas (50°C em ambiente com 80% de umidade relativa), verificou-se para a maioria das composições um aumento da porosidade entre o primeiro e terceiro dia de cura devido à perda de parte da água livre por meio da secagem [7,80]. Este comportamento foi observado para os concretos 4C1S e 2C1S (Figura 4.15a).

Após este período, a porosidade permaneceu praticamente constante para todos os teores de CAC avaliados (Figura 4.15a).

Quando o sínter de MgO foi adicionado às composições (Figura 4.14b), não foram observadas diferenças significativas em relação aos materiais sem magnésia após 7 dias de cura, pois a presença de microsilica reduziu a quantidade de brucita gerada e, conseqüentemente, seu efeito na rigidez. No entanto, quando a expansão volumétrica associada à hidratação da magnésia é devidamente acomodada na estrutura, ocorre uma redução da porosidade e da mobilidade das partículas contribuindo para o endurecimento, como observado para a composição sem cimento (SM-0C1S), onde a magnésia atuou como um ligante [7,80]. À medida que o teor de CAC foi aumentado, de 2 %-p para 4 %-p ou 6 %-p, observou-se um aumento dos valores de E (Figura 4.14b) e uma redução da porosidade (Figura 4.15b) devido à formação de uma maior quantidade de hidratos de cimento. Por outro lado, o concreto SM-0C1S apresentou os menores valores de E e de porosidade (Figura 4.14b e Figura 4.15b), o que foi associado principalmente às mudanças no empacotamento de partículas, devido à substituição do cimento por alumina tabular $d < 45 \mu\text{m}$, e às diferenças entre o efeito ligante do cimento e da magnésia.

No caso da adição da fonte de magnésia com reatividade média-alta (MC), observou-se para os concretos contendo CAC uma aproximação entre os valores de E e porosidade após 7 dias de cura (Figura 4.14c e Figura 4.15c) em relação as amostras contendo SM (Figura 4.14b e Figura 4.15b). A diminuição do teor de CAC (6 %-p a 0 %-p) foi acompanhada por um aumento na hidratação da magnésia devido à maior disponibilidade de água no meio (Figura 4.13c), conseqüentemente, parte da redução da rigidez associada ao menor teor de cimento foi compensada pela geração de uma quantidade adicional de brucita. Por outro lado, os valores de E observados para as composições contendo MC foram menores que dos concretos contendo SM (Figura 4.14b e c), mesmo quando as composições sem cimento foram comparadas (SM-0C1S e MC-0C1S). Este comportamento foi resultado do aumento do teor de água utilizado no processamento devido à maior área

superficial das fontes de MgO reativas, que também foi responsável pelo aumento da porosidade destes materiais (Figura 4.15b e c).

Quando uma magnésia ainda mais reativa foi incorporada aos concretos (MC1), a expansão associada à sua hidratação resultou numa redução do módulo elástico e num aumento contínuo da porosidade devido à nucleação e a propagação de trincas (Figura 4.14d e Figura 4.15d). Os valores de E aumentaram no período inicial, atingiram a máxima intensidade e, em seguida, diminuíram até o sétimo dia de cura, sendo que este processo ocorreu mais rapidamente com a redução do teor de CAC. Dois aspectos foram os principais responsáveis por este comportamento: 1) uma quantidade maior de brucita foi formada (Figura 4.13d), o que implicou em maiores níveis de tensão e deformação da estrutura; 2) o teor de água utilizado no processamento dos concretos contendo MC1 foi maior, ocasionando uma redução da resistência mecânica [72]. Além disto, menores teores de CAC acarretam uma diminuição adicional da resistência mecânica, resultando na formação de trincas maiores, como verificado por meio da comparação do aspecto visual das amostras MC1-6C1S e MC1-4C1S com a composição MC1-2C1S (Figura 4.16), e num aumento mais acentuado da porosidade (Figura 4.15). Estes resultados indicaram que a seleção do teor de CAC também deve levar em consideração a reatividade da fonte de magnésia utilizada.

Em relação às composições contendo cimento aluminoso, os concretos ligados por magnésia apresentam menores valores de E (Figura 4.14) e porosidade semelhante ou inferior (Figura 4.15). No entanto, na ausência de cimento, a porosidade da estrutura permite a acomodação de uma quantidade maior de brucita sem os problemas associados a expansão. Como verificado pelos resultados de módulo elástico (MC1-0C1S, Figura 4.14d), o aspecto visual das amostras também indicou que na ausência de CAC o dano foi muito menor (Figura 4.16).

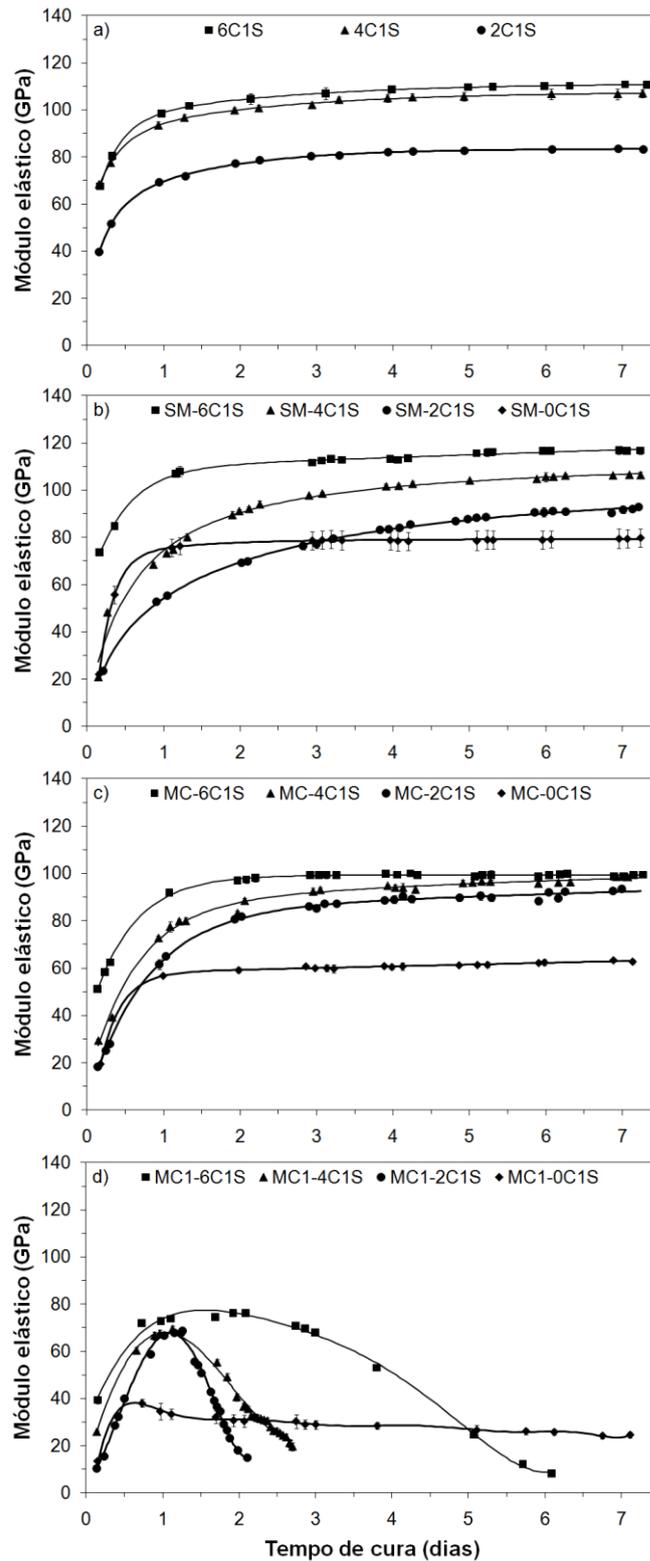


Figura 4.14 Módulo elástico em função do tempo de cura para concretos contendo diferentes teores de cimento (6C1S, 4C1S, 2C1S ou 0C1S), com ou sem MgO: a) sem MgO; b) contendo SM; c) contendo MC e d) contendo MC1.

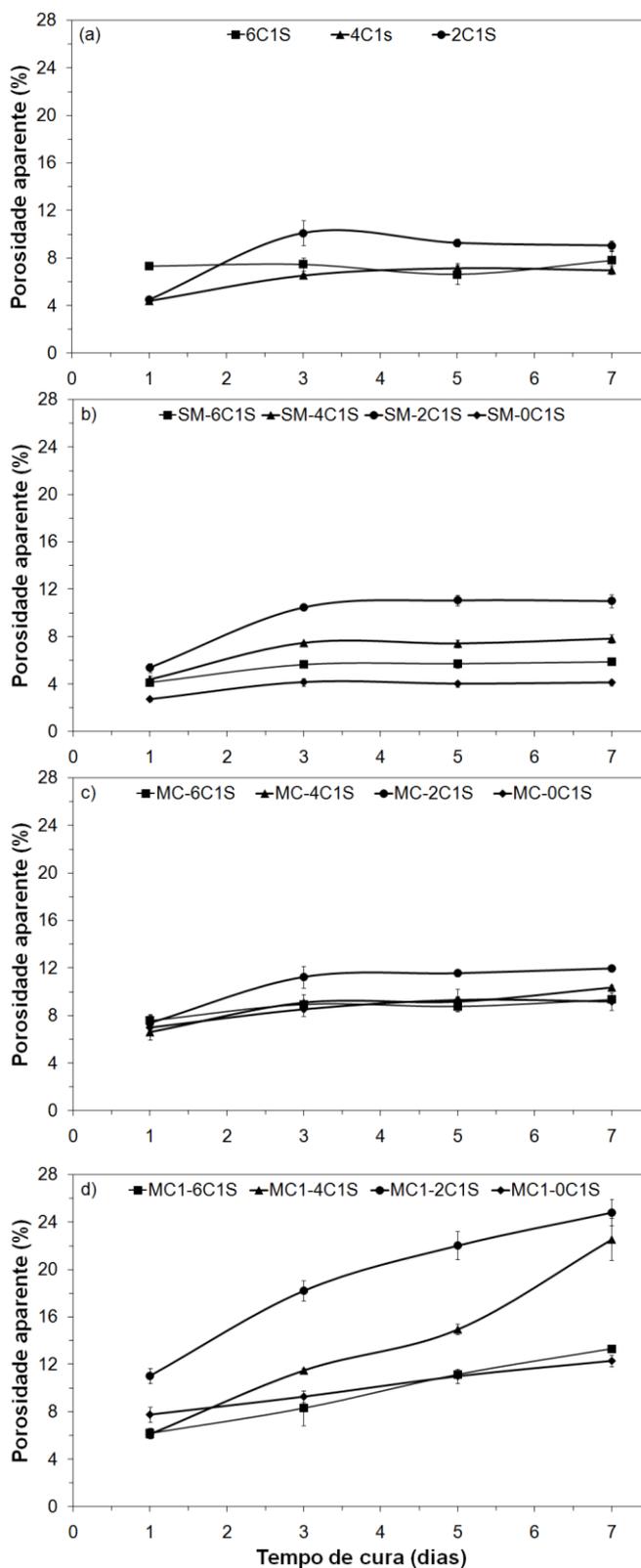


Figura 4.15 Porosidade aparente em função do tempo de cura para concretos contendo diferentes teores de cimento (6C1S, 4C1S, 2C1S ou 0C1S), com ou sem MgO: a) sem MgO; b) contendo SM; c) contendo MC e d) contendo MC1.

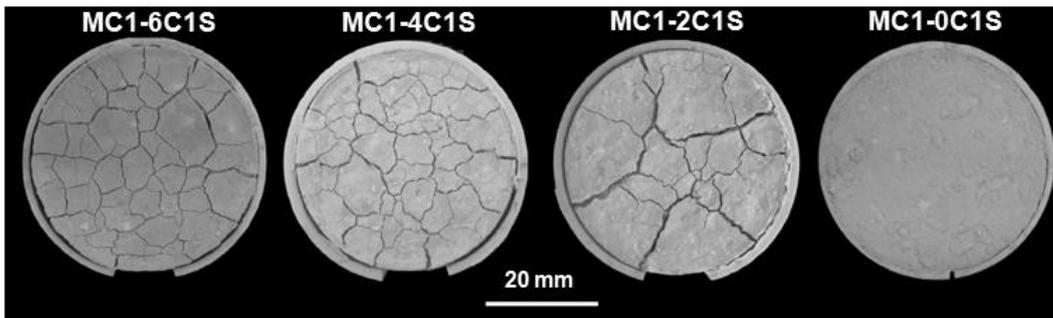


Figura 4.16 Aspecto visual dos concretos contendo MC1 e diferentes teores de cimento (6C1S, 4C1S, 2C1S e 0C1S) após 7 dias de cura a 50°C em ambiente saturado.

Com o intuito de comparar o desempenho dos concretos que não apresentaram danos (composições contendo SM e MC) com o valor mínimo de resistência mecânica à verde necessário para uma desmoldagem adequada (> 1 MPa de compressão diametral [81]), realizou-se ensaios de resistência mecânica cujos resultados são apresentados na Figura 4.17. Com o aumento do teor de CAC observou-se um aumento da resistência mecânica (Figura 4.17), sendo que todas as amostras atingiram a resistência mínima requerida pela indústria. A resistência mecânica dos concretos SM-0C1S e MC-0C1S após 1 dia de cura foi equivalente às composições contendo 4 %-p de CAC, indicando o potencial da magnésia como ligante. Entretanto, para os materiais ligados por cimento observou-se um aumento mais pronunciado da resistência mecânica em função do tempo de cura, que foi relacionado às diferenças entre os mecanismos de atuação do CAC e do MgO.

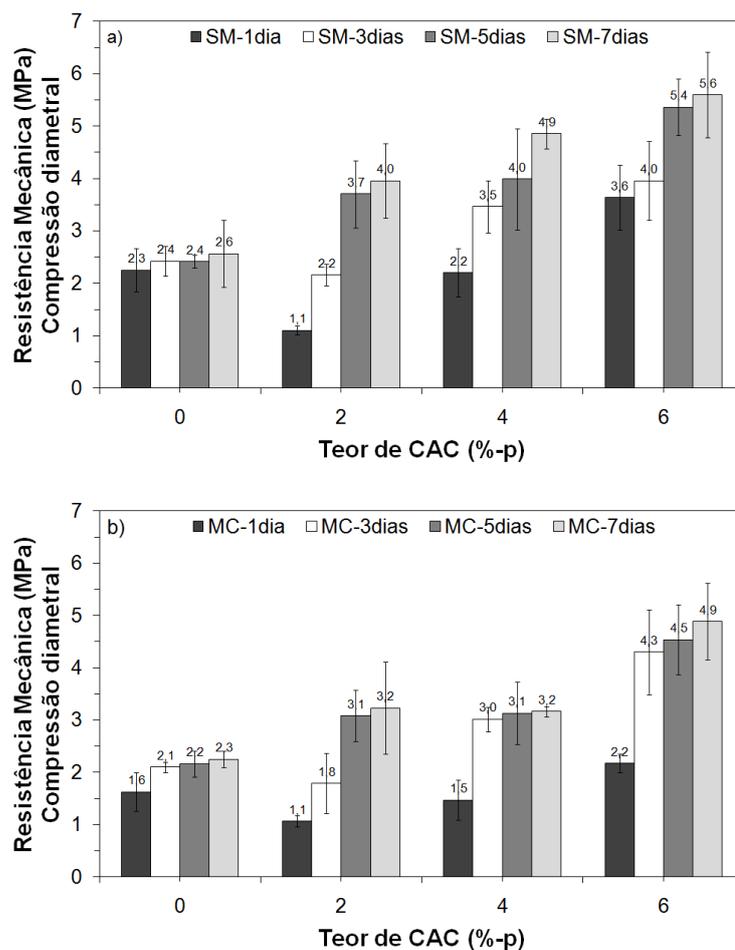


Figura 4.17 Resistência mecânica (compressão diametral) em função do tempo de cura para os concretos contendo diferentes teores de cimento (6C1S, 4C1S, 2C1S ou 0C1S) e fontes MgO: a) contendo SM e b) contendo MC.

4.1.3.3 Avaliação da etapa de secagem e tratamento térmico

Após a cura, os concretos normalmente apresentam maior rigidez e sua capacidade de acomodar adequadamente a expansão gerada pela formação de brucita é reduzida, por isto, estão mais sujeitos ao trincamento. Além disto, como a velocidade de hidratação da magnésia aumenta consideravelmente com a temperatura [2,22] e também é acelerada devido à reação com o vapor de água [82], a avaliação da integridade física dos concretos refratários após a secagem e tratamento térmico torna-se ainda mais relevante. O capítulo

anterior indicou que os efeitos da hidratação do MgO nesta etapa do processamento podem ser avaliados com precisão por meio de medidas de E.

Os resultados de módulo elástico e porosidade para os concretos após 1 dia de cura a 50°C e tratados termicamente em diferentes temperaturas (110°C, 350°C e 650°C) são apresentados na Figura 4.18. Para os concretos contendo CAC e sem MgO (Figura 4.18a), entre 50°C e 110°C, ocorreu simultaneamente um aumento da porosidade e do módulo elástico resultante da saída da água livre, da aproximação das partículas e da conversão de hidratos metaestáveis do cimento aluminoso, C_2AH_8 e CAH_{10} , para o hidrato estável C_3AH_6 [11]. Em temperaturas mais elevadas, entre 110°C e 650°C, a decomposição dos hidratos de cimento foi acompanhada por um aumento da porosidade e uma redução de E.

O comportamento das amostras contendo CAC e SM foi similar ao observado para as composições sem MgO, indicando que a hidratação da magnésia não gerou danos, devido a pequena quantidade de brucita formada (Figura 4.18a e b). Para as composições MC-6C1S e MC-4C1S ocorreu um pequeno aumento dos valores de E enquanto o concreto MC-2C1S apresentou uma redução da rigidez, indicando o trincamento (Figura 4.18c). Nas amostras contendo MC1 a hidratação do MgO foi ainda maior, resultando no trincamento de todos os concretos entre 50°C e 110°C (Figura 4.18d). Estes resultados enfatizaram a importância da análise da integridade física dos concretos durante a cura e a secagem, destacando novamente que para a seleção do teor de CAC a reatividade da fonte de MgO deve ser considerada.

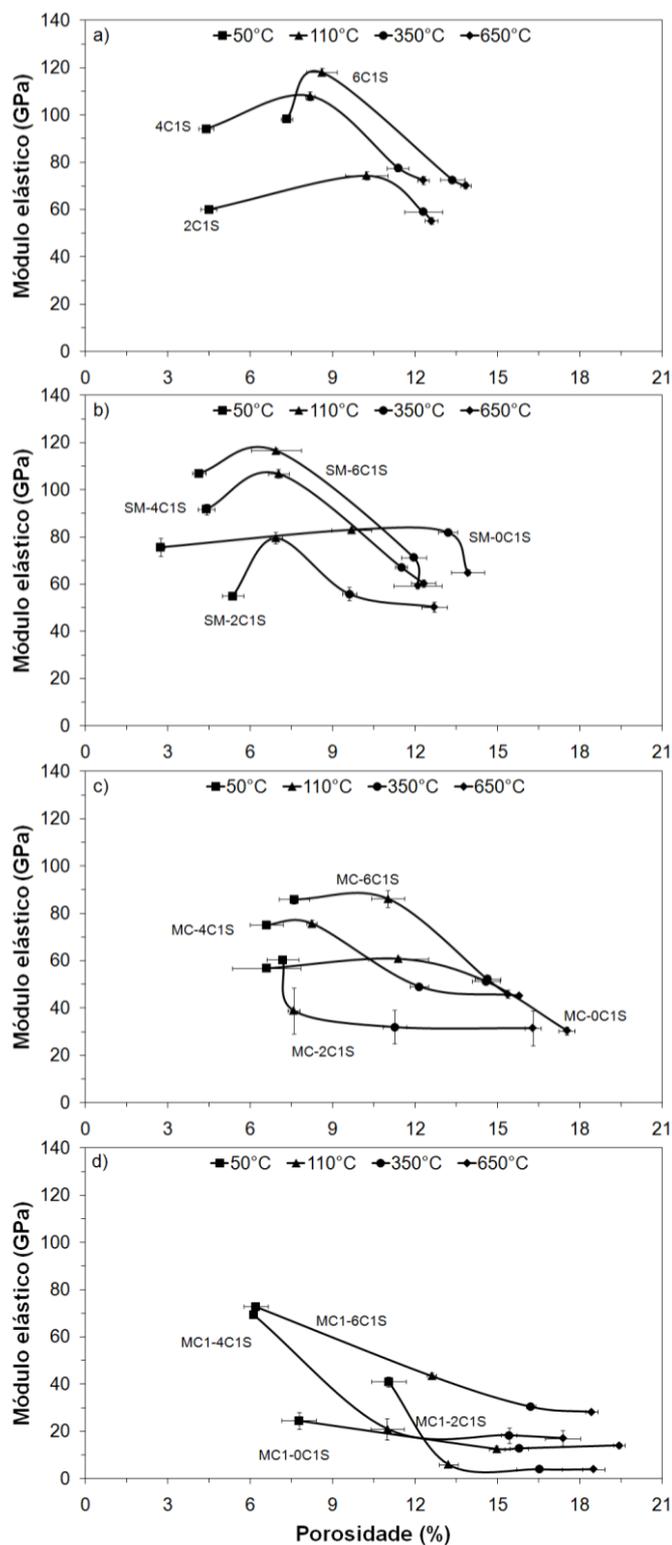


Figura 4.18 Módulo elástico em função da porosidade aparente para concretos contendo diferentes teores de cimento (6C1S, 4C1S, 2C1S ou 0C1S), com ou sem MgO após 1 dia de cura e após secagem a 110°C, 350°C e 650°C: a) sem MgO; b) contendo SM; c) contendo MC e d) contendo MC1.

Em comparação com os concretos contendo CAC, os concretos ligados por magnésia apresentaram maior aumento da porosidade entre 50°C e 110°C (Figura 4.18b-d), conseqüentemente, uma quantidade maior de brucita pode ser acomodada de forma que os danos são evitados (SM-0C1S, MC-0C1S) ou, pelo menos, reduzidos (MC1-0C1S).

Após o tratamento térmico a 650°C já houve a decomposição de todas as fases hidratadas formadas. Em temperaturas superiores, os concretos só apresentarão mudanças significativas de suas propriedades a partir do início da formação das ligações cerâmicas, onde deve ocorrer um aumento de E e também da resistência mecânica, uma vez que estas propriedades estão correlacionadas. Desta forma, pode-se afirmar que para as composições SM-0C1S e MC-0C1S seria dispensado o uso de cimento, reduzindo-se os custos do concreto e ao mesmo tempo evitando-se a formação de fases indesejáveis em temperaturas elevadas.

De forma geral foram apresentadas rotas para a incorporação de magnésias com diferentes reatividades aos concretos refratários, sem os danos decorrentes da expansão volumétrica associada à hidratação do MgO. Para magnésia com baixa reatividade (SM), a hidratação do MgO foi facilmente controlada e os concretos apresentaram excelente desempenho. Uma quantidade maior de brucita foi gerada nas amostras contendo a magnésia com reatividade média-alta (MC), mas não foram observados efeitos deletérios para os concretos MC-6C1S e MC-4C1S.

O concreto MC-2C1S não apresentou trincas durante a cura, mas uma redução de E foi observada após a secagem a 110°C, enfatizando a importância da avaliação da integridade mecânica dos concretos após a secagem quando o objetivo é a incorporação de magnésia mais reativa. Tal comportamento indicou que para os concretos contendo CAC e MgO, o teor mínimo de cimento para evitar os danos associados à hidratação foi mais elevado para fontes de magnésia cáustica, destacando que reatividade da magnésia deve ser considerada na escolha do teor de CAC. A adição de até 6 %-p de cimento foi suficiente para evitar os efeitos deletérios da hidratação quando foram utilizadas as magnésias SM e MC, mas o mesmo não foi

observado para a fonte MC1. Neste caso, teores mais elevados de CAC ou a adição de outros aditivos anti-hidratação precisam ser avaliados.

Os concretos SM-0C1S e MC-0C1S apresentaram resistência mecânica após 1 dia de cura equivalentes aos valores observados para composições semelhantes contendo 4 %-p de CAC e, após o tratamento térmico à 650°C, o módulo elástico e a avaliação visual das amostras confirmaram a ausência de trincas. Este comportamento indicou que o MgO pode ser utilizado para a substituição do cimento de aluminato de cálcio, possibilitando uma redução significativa nos custos do concreto refratário além de evitar a formação de fases de baixa refratariedade.

4.1.4 Hidratação da magnésia e seu efeito ligante em concretos refratários sem cimento

O efeito ligante do MgO e do sistema MgO-SiO₂ foi avaliado utilizando-se fontes de magnésia com reatividade distintas, tais como o sinter de MgO e magnésias cáusticas. A avaliação do sistema MgO-SiO₂ foi realizada por meio da adição de teores distintos de microssílica (1 %-p, 2 %-p e 4%-p) a fim de controlar a hidratação da magnésia evitando seus efeitos deletérios. Finalmente foi realizada uma comparação entre concretos ligados pelo sistema MgO e MgO-SiO₂ e uma composição sem magnésia contendo baixo teor de cimento de aluminato de cálcio.

4.1.4.1 Efeito ligante do MgO

A Figura 4.19 apresenta os resultados da evolução do módulo elástico, porosidade aparente e perda de água acumulada em função do tempo de cura para os concretos sem microssílica contendo fontes distintas de MgO. No estágio inicial de cura (entre 0 e 12 horas) observou-se um aumento de E para todos os concretos (Figura 4.19a), que foi mais acentuado para as composições contendo magnésia cáustica (MC e MC1). Estes resultados indicaram que, quando a expansão associada à formação de hidróxido de

magnésio não é excessiva e pode ser acomodada na estrutura do concreto, a reação de hidratação do MgO apresenta um efeito ligante, que dificulta a mobilidade das partículas, aumentando a rigidez [7].

Após o período inicial de cura, dois comportamentos distintos foram observados (Figura 4.19a). Para a composição MC-0C0S, o módulo elástico aumentou até o sétimo dia de cura, indicando que a expansão associada à brucita foi adequadamente acomodada e contribuiu para o aumento da resistência mecânica. Por outro lado, observou-se uma redução de E antes de 12h para a amostra MC1-0C0S e após o terceiro dia de cura para a composição SM-0C0S, pois as tensões de tração geradas na formação de brucita superam a resistência mecânica do material, resultando no trincamento.

Uma vez que a expansão causada pela formação de brucita foi acomodada pela porosidade da estrutura e não ocorreu a formação de trincas, esperava-se que o aumento de E fosse acompanhado por uma redução da porosidade [16]. No entanto, para as condições de cura adotadas (50°C em ambiente com 80% de umidade relativa), verificou-se um aumento da porosidade de todas as amostras entre o primeiro e terceiro dia de cura (Figura 4.19b). Este efeito foi relacionado à perda de parte da água livre, ou seja, da secagem do concreto (Figura 4.19c), e foi mais pronunciado quando ocorreu a formação de trincas (SM-0C0S e MC1-0C0S; Figura 4.19a). Além disto, entre o terceiro e sétimo dia de cura, notou-se um pequeno ganho de massa para os concretos contendo magnésia cáustica, indicando a continuidade da reação de hidratação devido ao contato com o vapor de água. O mesmo comportamento não foi observado para o sínter (SM) devido a menor reatividade desta fonte de magnésia.

As diferenças observadas entre os concretos não se resumem apenas à fonte de MgO, ou seja, à quantidade de hidróxido de magnésio formado. Para o processamento dos concretos contendo magnésia cáustica utilizou-se um maior teor de água, implicando em um aumento da porosidade e uma redução da resistência mecânica [72]. Por um lado, maiores níveis de porosidade facilitam a acomodação de uma quantidade maior de brucita, porém, concretos com menor resistência mecânica suportam menores deformações sob tração.

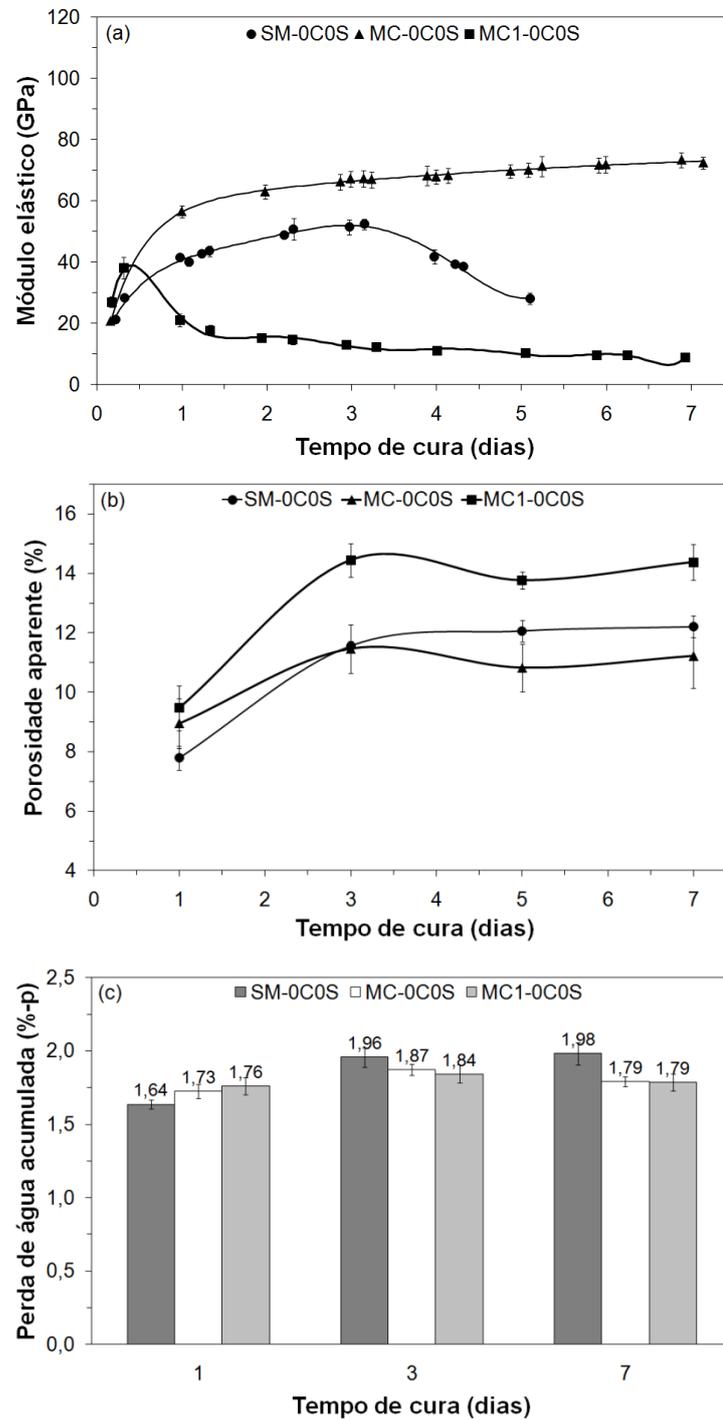


Figura 4.19 (a) Módulo elástico; (b) porosidade aparente e (c) perda de água acumulada em função do tempo de cura para os concretos contendo diferentes fontes de magnésia (SM, MC ou MC1) e sem microsilica (0C0S).

Apesar de fontes de magnésia mais reativas implicarem na formação de uma quantidade maior de brucita, sua combinação com maiores níveis de porosidade pode favorecer o desenvolvimento de uma rigidez maior durante a cura, como mostrado para o concreto MC-0C0S (Figura 4.19a). Estes resultados evidenciaram que o desenvolvimento de um ligante magnésiano não está restrito apenas à utilização de fontes de magnésia pouco reativas, mas ao controle da expansão volumétrica associada à hidratação do MgO.

4.1.4.2 Influência da composição química no efeito ligante do MgO

De acordo com a literatura, os danos relacionados à formação de brucita em concretos refratários podem ser minimizados por meio da redução do tamanho médio de partículas de MgO [83]. Pós mais finos possuem maior área superficial, o que resulta em maior hidratação da magnésia, mas ao mesmo tempo facilita a acomodação da expansão gerada, caso suas partículas estejam uniformemente distribuídas no concreto. Tal aspecto foi recentemente explorado para a avaliação do efeito ligante MgO por meio da moagem de um sínter de magnésia [28].

Apesar das propriedades físicas das fontes de MgO (como a área superficial e o tamanho médio de partículas) desempenharem um papel importante na acomodação da expansão devido à hidratação do MgO, o concreto contendo MC [fonte de MgO que apresenta área superficial intermediária, maior tamanho médio de partículas (D_{50}) e menor razão CaO/SiO_2], foi o único que não apresentou trincas durante a etapa de cura (Figura 4.19a). Este resultado indicou que a razão CaO/SiO_2 também pode apresentar um efeito importante em evitar danos relacionados à formação de brucita.

Durante a calcinação da magnesita (MgCO_3) para produção do sínter de MgO, as impurezas presentes não permanecem como óxidos livres, mas combinam-se ou reagem com o MgO formando novas fases, que podem estar distribuídas como filmes nos contornos de grão ou em solução sólida nos cristalitos de magnésia [13]. Sendo assim, as fases formadas a partir das

impurezas podem recobrir os cristais de MgO e gerar uma redução significativa na reatividade destes materiais frente à água.

Considerando-se apenas o sistema ternário MgO-CaO-SiO₂, a razão CaO/SiO₂ (C/S) controla as fases secundárias que estarão presentes no sínter de magnésia. Como indicado na Tabela 4.1, quanto maior a razão C/S mais refratárias serão as fases secundárias formadas. Por outro lado, à medida que ocorre um aumento na razão CaO/SiO₂ nota-se uma tendência maior da presença de CaO livre. Uma vez que a cálcia reage mais facilmente com água e pode gerar uma expansão volumétrica mais pronunciada que a observada na hidratação do MgO, sínteres de magnésia com elevada razão CaO/SiO₂ podem resultar em maiores danos durante a cura e a secagem dos concretos.

Tabela 4.1 Compostos de fases sólidas secundárias e temperatura de formação de líquido previstas para o sínter de magnésia considerando-se o sistema MgO-CaO-SiO₂ [13].

CaO/SiO ₂	Fases sólidas secundárias	Temperatura de início de formação de líquido (°C)
< 0,93	CMS e M ₂ S	~1500
0,93	CMS	~1490
0,93 - 1,4	C ₃ MS ₂ e CMS	~1490
1,4	C ₃ MS ₂	~1575
1,4 - 1,87	C ₂ S e C ₃ MS ₂	~1575
1,87	C ₂ S	~1790
1,87 - 2,8	C ₃ S e C ₂ S	~1790
2,8	C ₃ S	~1850
> 2,8	C ₃ S e CaO	~1850

M: MgO; C: CaO; S: SiO₂.

Uma análise mais detalhada das fases secundárias possíveis para o sínter de magnésia é dada por White e co autores [84]. De acordo com as combinações de fases sólidas previstas para o sistema MgO-CaO-SiO₂-Fe₂O₃-Al₂O₃, para a razão molar CaO/SiO₂ menor que 2,0, as impurezas (o óxido de

ferro e a alumina) formam uma solução sólida com a magnésia enquanto para razão maior que 2,0 estes óxidos podem reagir parcialmente ou totalmente com o CaO. Para razão CaO/SiO₂ elevada também observa-se a presença de CaO livre, o que pode resultar em danos ainda maiores nos concretos.

Entretanto, uma previsão das fases secundárias baseada na razão C/S faz sentido apenas quando a calcinação da magnesita é realizada em temperaturas superiores a 1500°C, como para o sinter de MgO. No caso das fontes de magnésia MC e MC1, a temperatura de calcinação (1000°C) não é suficiente para que ocorra a reação entre CaO e SiO₂ e, portanto, não observa-se a formação de fases como o C₂S e C₃S (Tabela 4.1), que podem afetar a refratariedade do MgO e recobri-lo com uma camada vítrea reduzindo sua hidratação.

Desta forma, os resultados de módulo elástico para as composições contendo MC e MC1 apresentados na Figura 4.19a devem estar correlacionados à quantidade de SiO₂ e CaO livre presentes nestas fontes de magnésia. De acordo com informações do fornecedor da matéria-prima, após a calcinação a 1000°C, entre as fases cristalinas da magnésia (MC) notam-se partículas finas de sílica que poderiam atuar reduzindo sua velocidade de hidratação de forma similar à atuação da microsilica, já descrita na literatura [3]. Por outro lado, a presença de CaO livre pode aumentar os danos associados à hidratação, por causa da formação de Ca(OH)₂.

A magnésia MC possui um teor de CaO livre baixo (0,42 %-p) e uma quantidade elevada de SiO₂ livre (1,58 %-p), quando comparada à fonte de magnésia MC1, o que explicou o melhor desempenho do concreto MC-0C0S (Figura 4.19a).

Considerando-se a composição química das magnésias cáusticas, o desenvolvimento de um ligante magnesiano pode ser favorecido por meio da seleção de fontes de MgO mais ricas em SiO₂ livre e com uma quantidade reduzida de CaO livre, uma vez que estes fatores contribuem para o controle da expansão gerada durante a hidratação. Além disto, a adição de agentes anti-hidratantes, como a microsilica, pode ser outro mecanismo eficiente para o controle da expansão, independente da fonte de magnésia.

4.1.4.3 Efeito ligante do sistema MgO-SiO₂

Uma das vantagens da adição de microsilica em concretos refratários é a melhoria significativa do empacotamento de partículas, devido ao efeito lubrificante decorrente de sua morfologia esférica e seu pequeno tamanho de partícula que se acomoda nos interstícios disponíveis e contribui para a redução da porosidade [85]. Em concretos contendo magnésia, a microsilica também desempenha a importante função de proteger a fonte de periclásio contra a hidratação e sua combinação com MgO pode ser utilizada como um ligante para tais sistemas [86].

As Figura 4.20 e Figura 4.21 apresentam os resultados de E e porosidade em função do tempo de cura para os concretos com diferentes teores de microsilica. Como indicado na Figura 4.20a, a adição de 1 %-p de microsilica, em comparação com a formulação sem este aditivo (Figura 4.19a), resultou em mudanças significativas no módulo de elasticidade das amostras contendo SM e MC1. Para a composição SM-0C1S, observou-se um aumento rápido de E até o primeiro dia de cura, não ocorrendo a formação de trincas. Ao mesmo tempo, verificou-se uma redução acentuada da porosidade (Figura 4.19b e Figura 4.21a), indicando que um dos fatores responsáveis por este comportamento foi a melhoria no empacotamento das partículas. De forma distinta, o valor máximo de rigidez atingido para a amostra MC1-0C1S permaneceu praticamente o mesmo, mas notou-se um atraso no início da redução de E em comparação com o concreto sem microsilica (Figura 4.19a e Figura 4.20a). Tal efeito foi resultante da atuação da microsilica reduzindo a hidratação da magnésia [68] e do melhor empacotamento das partículas (Figura 4.21a). Para o concreto MC-0C1S, a adição de microsilica resultou numa diminuição dos valores de E (Figura 4.19a e Figura 4.20a), que foi atribuída principalmente à diminuição da quantidade de hidróxido de magnésio formado.

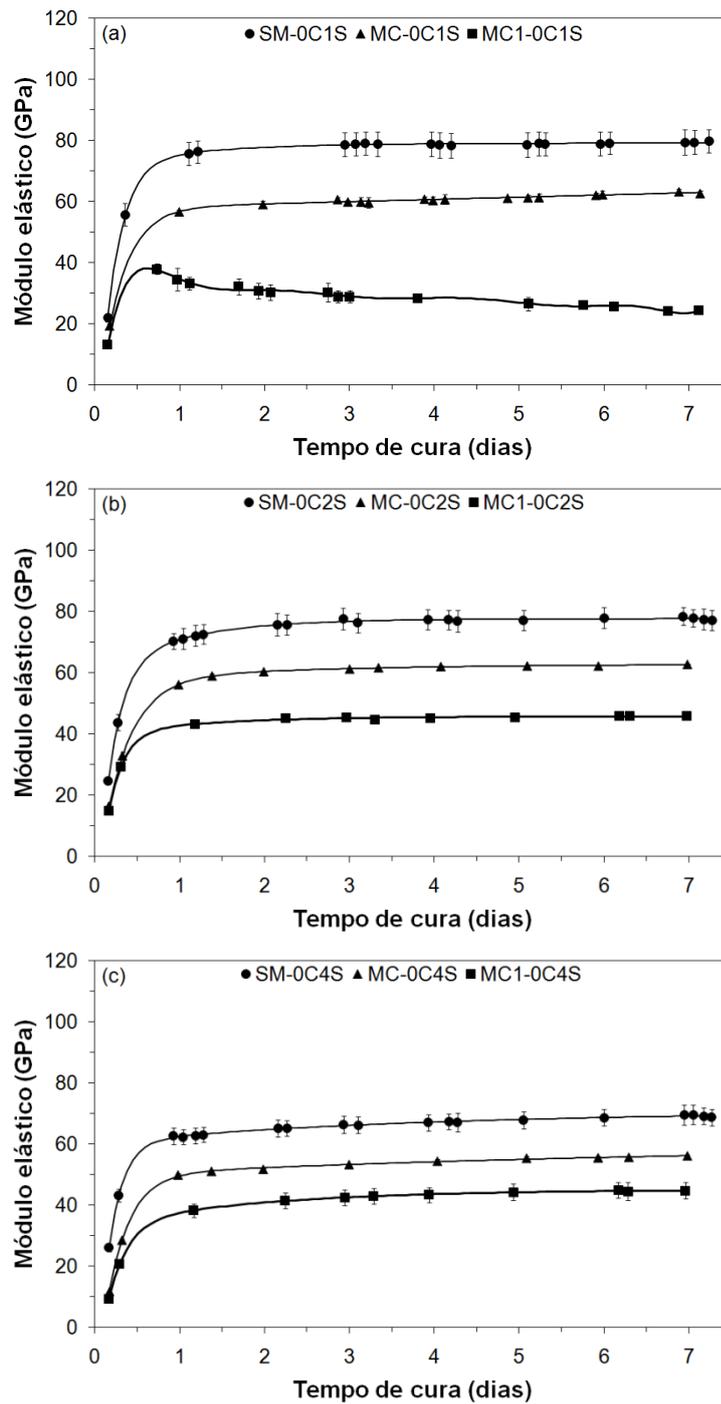


Figura 4.20 Módulo elástico em função do tempo de cura para os concretos contendo diferentes fontes de magnésia (SM, MC ou MC1) e teores de microsilica distintos: a) 1 %-p (0C1S); b) 2 %-p (0C2S) e c) 4 %-p (0C4S).

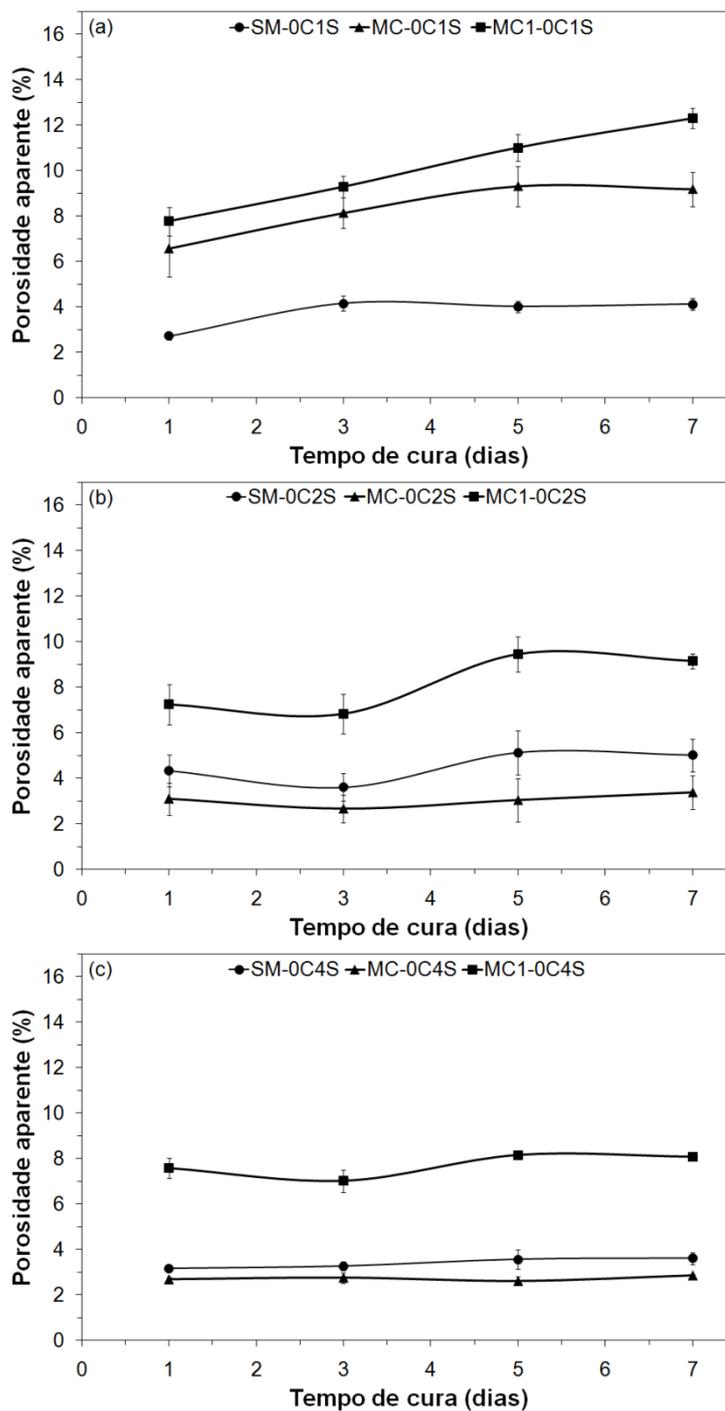


Figura 4.21 Porosidade aparente em função do tempo de cura para os concretos contendo diferentes fontes de magnésia (SM, MC ou MC1) e teores de microsilica distintos: a) 1 %-p (0C1S); b) 2 %-p (0C2S) e c) 4 %-p (0C4S).

O efeito da adição da microsilica na velocidade de hidratação do MgO foi claramente observado por meio dos resultados da análise termogravimétrica

para dos concretos contendo MC1 (Figura 4.22). A adição de 1 %-p de microssílica resultou numa redução acentuada da quantidade de $Mg(OH)_2$, pois a área abaixo dos picos entre $350^\circ C$ e $600^\circ C$ é proporcional a quantidade de hidróxidos decompostos. Para os teores de 2 %-p de 4 %-p de microssílica verificou-se uma diminuição adicional da quantidade de brucita, porém menos pronunciada.

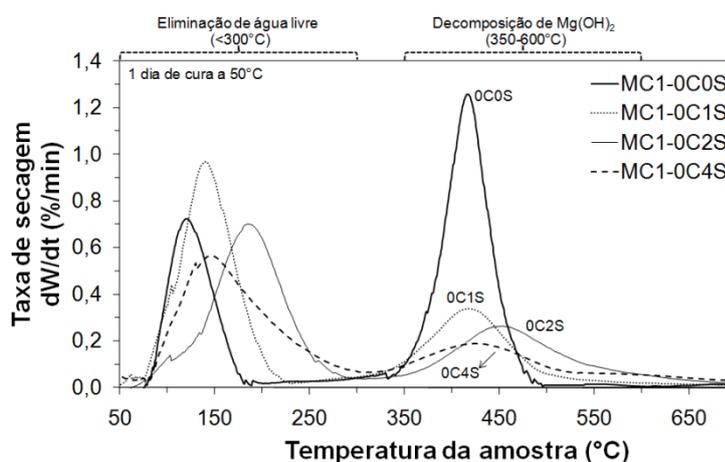


Figura 4.22 Taxa de secagem em função da temperatura da amostra após 1 dia de cura a $50^\circ C$ para os concretos contendo magnésia cáustica MC1 e teores de microssílica distintos (0C0S, 0C1S, 0C2S ou 0C4S).

De acordo com a literatura, a fase ligante do sistema $MgO-SiO_2$ consiste no desenvolvimento de uma estrutura essencialmente amorfa de $MgO-SiO_2-H_2O$ [86]. Um estudo adicional mostrou que a quantidade do composto formado é muito pequena e que não pode ser detectada por difração de raios X. Entretanto, por meio da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), que é uma técnica eficiente para avaliar a superfície das amostras, verificou-se que a energia de ligação dos elétrons O_{1s} , Mg_{2p} e Si_{2p} do composto aquoso formado e do talco ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) são muito próximas. Isto indicou que a fase formada para o sistema $MgO-SiO_2-H_2O$ possui estrutura semelhante a do talco ou da serpentina ($3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) e que, provavelmente, formou-se na superfície das partículas de magnésia [87].

Apesar da microsilica pura não apresentar sinais de hidratação [77], o pH de concretos refratários magnesianos sem cimento é elevado (> 9) [4], sendo suficiente para iniciar a dissolução da microsilica e a formação de ácido silicílico [68]. Desta forma, este ácido reage com a brucita, já presente na superfície das partículas de MgO, formando um tipo de silicato de magnésio hidratado que atua reduzindo a velocidade de hidratação da magnésia, uma vez que apresenta baixa solubilidade em água [68,88]. Como consequência, a expansão que acompanha a reação de hidratação do MgO também é minimizada e pode ser acomodada pela porosidade da estrutura. Tais resultados indicaram que o teor de microsilica ideal é atingido quando todas as partículas de MgO são recobertas por um filme de SiO_2 e que a quantidade adequada de microsilica será dependente da fonte de magnésia utilizada.

Considerando-se estes aspectos, teores mais elevados de microsilica (2 %-p e 4 %-p) foram adicionados aos concretos e os resultados são apresentados nas Figura 4.20b-c e Figura 4.21b-c. Para o teor de microsilica igual a 2 %-p, praticamente não foram observadas mudanças no módulo elástico das amostras contendo SM e MC (Figura 4.20b), enquanto para a composição contendo MC1 a redução da quantidade de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi suficiente para evitar os efeitos deletérios observados anteriormente (Figura 4.20a-b). Aumentando-se o teor de microsilica para 4 %-p notou-se uma pequena diminuição dos valores de E dos concretos contendo SM e MC enquanto para a amostra contendo MC1 a rigidez após 7 dias de cura permaneceu praticamente inalterada (Figura 4.19c-d).

O aumento do teor de microsilica pode influenciar tanto a quantidade quanto a estrutura dos silicatos de magnésio hidratados formados. Estudos de síntese hidrotérmica para o sistema magnésia-silica-água indicaram que em temperaturas menores que 200°C , inicialmente ocorreu a cristalização de um silicato de magnésio hidratado semelhante à crisotila ($3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), forma polimórfica da serpentina, sendo que para misturas com maior quantidade de sílica (menor razão MgO/SiO_2) observou-se também a formação de fases mais ricas em sílica, similares ao talco ($3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$) [89,90]. Entretanto, para os teores de microsilica avaliados (1 a 4 %-p), o efeito ligante

continua sendo associado principalmente à hidratação da magnésia, uma vez que a quantidade de silicatos de magnésio hidratado formados deve ter sido pequena se comparada à quantidade de brucita [68].

Uma análise adequada dos resultados de E dos sistemas estudados deve considerar principalmente três fatores: 1) a quantidade de $Mg(OH)_2$ formado; 2) a variação na quantidade de agregados de alumina tabular devido a adição de microsilica; e 3) o teor de água utilizado no processamento do concreto. Como indicaram os concretos sem microsilica (Figura 4.19a), caso não ocorra a formação de trincas, quanto maior a quantidade de brucita maior é a contribuição para a rigidez. Por outro lado, com a redução da quantidade de agregados de alumina, devido à adição de microsilica, espera-se uma diminuição do valor de E dos concretos, pois policristais de $\alpha-Al_2O_3$ possuem rigidez da ordem de 400 GPa [91] enquanto a sílica fundida e monocristais de quartzo possuem módulo elástico próximos a 72 GPa e 95 GPa, respectivamente [92]. Além disto, a adição de microsilica reduz a velocidade de hidratação do MgO e, conseqüentemente, a quantidade de hidróxido de magnésio, contribuindo também para a redução de E.

A adição de microsilica também implicou num aumento do teor de água utilizado no processamento para garantir a moldagem adequada dos concretos. Em relação à quantidade de água necessária para que a reação de hidratação da magnésia ocorra de forma estequiométrica, um volume adicional de H_2O não afeta significativamente o grau de hidratação da magnésia [83], mas acarreta uma diminuição da resistência mecânica e, conseqüentemente, de E, pois estas propriedades estão correlacionadas [7].

Como discutido anteriormente, para a cura a $50^\circ C$ em ambiente com 80% de umidade relativa, observou-se entre o primeiro e terceiro dia de cura um aumento da porosidade devido à secagem do concreto (Figura 4.19b-c). Com a adição de 1 %-p de microsilica este aumento da porosidade foi reduzido, e para teores mais elevados (2 %-p e 4 %-p) não foi mais observado (Figura 4.21). Tal comportamento foi um efeito da redução de perda de água durante a secagem, como indicaram os resultados para a amostra contendo SM (Figura 4.23). O aumento do teor de microsilica implicou numa quantidade

maior de silicato de magnésio hidratado e, conseqüentemente, menor quantidade de água livre. Além disto, a adição de microsilíca em concretos refratários normalmente é acompanhada por uma redução da permeabilidade [25], acarretando um atraso na secagem das amostras em relação às temperaturas usuais.

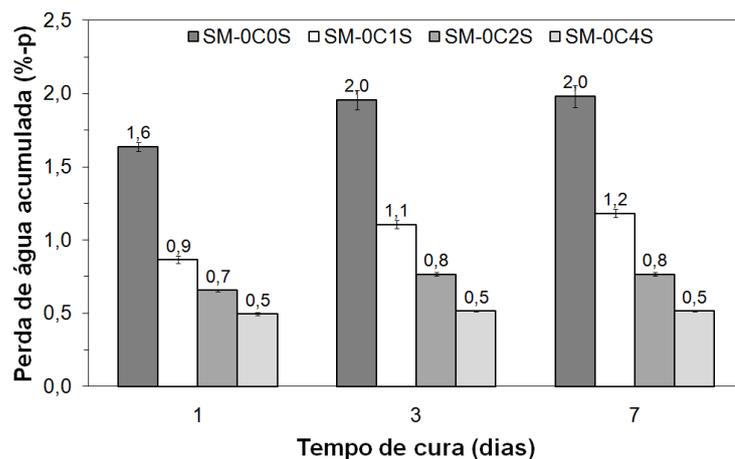


Figura 4.23 Perda de água acumulada em função do tempo de cura para os concretos contendo sínter de magnésia (SM) e teores distintos de microsilíca (0C0S, 0C1S, 0C2S ou 0C4S).

O uso de microsilíca foi eficiente para controlar a hidratação do MgO evitando-se o trincamento dos concretos, mas o teor adequado depende da fonte de magnésia. Os resultados apresentados na Figura 4.20 sugeriram que, para as fontes SM e MC1, 1 %-p e 2 %-p de microsilíca, respectivamente, foram suficientes para reduzir a hidratação da magnésia e evitar os danos observados anteriormente. No entanto, a velocidade de hidratação da magnésia aumenta com a temperatura [2,22] e, por isto, os efeitos deletérios são mais acentuados durante a secagem [4]. Sendo assim, para determinação da quantidade de microsilíca adequada para cada fonte de MgO outras propriedades após a secagem precisam ser consideradas.

Para as etapas de cura e secagem (baixas temperaturas) do sistema MgO-SiO₂, o efeito ligante continua sendo resultado principalmente da formação de brucita. A microsilíca atuou aumentando o empacotamento das

partículas, o que contribuiu para melhorar as propriedades mecânicas à verde e auxiliar no controle da expansão por meio da redução da quantidade de brucita. No entanto, teores elevados de microssílica podem acarretar uma redução acentuada de fluidez e a formação de fases de menor refratariedade, o que constitui uma limitação para o emprego deste componente.

4.1.4.4 Comparação entre os concretos ligados por MgO ou MgO-SiO₂ com um concreto contendo cimento aluminoso (CAC)

Em relação aos concretos ligados com 6 %-p de cimento de aluminato de cálcio (Figura 4.24), as composições ligadas por MgO e pelo sistema MgO-SiO₂ apresentaram valores de E significativamente menores (Figura 4.19a e Figura 4.20), enquanto os níveis de porosidade são semelhantes ou inferiores (Figura 4.19a e Figura 4.21). Estes resultados deixam claro que o efeito ligante do CAC é superior e que ainda existe a necessidade de melhorias para o emprego do MgO como ligante. Entretanto, as propriedades mecânicas obtidas para a maioria dos concretos são suficientes para desmoldagem e em alguns casos, possuem o valor mínimo de resistência mecânica requerido pela indústria (> 1 MPa de compressão diametral).

Como um ligante a base de MgO pode resultar em concretos com elevada refratariedade, maior resistência à corrosão e um custo reduzido, em comparação com as composições ligadas por cimento de aluminato de cálcio, este sistema é de grande interesse e deve ser mais explorado. Neste sentido, o sínter de magnésia (SM) e a magnésia cáustica MC apresentaram os resultados mais promissores.

De forma geral, os resultados indicaram que a utilização do MgO como ligante está condicionada ao controle da expansão volumétrica associado à hidratação da magnésia e que tanto o sínter de MgO (< reatividade) quanto as magnésias cáusticas (>reatividade) apresentam potencial para o desenvolvimento de um ligante magnesiano.

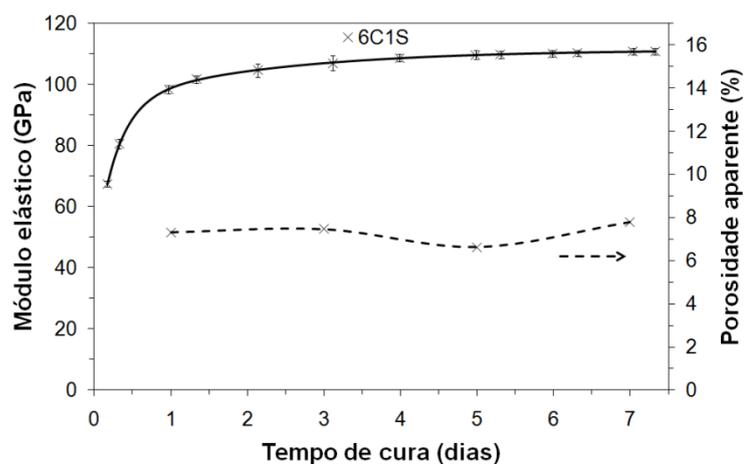


Figura 4.24 Módulo elástico e porosidade aparente em função do tempo de cura para o concreto contendo 6 %-p de CAC, 1 %-p de microssílica e sem magnésia.

Os resultados obtidos também destacam que para o sínter de MgO, calcinado acima de 1500°C, a baixa razão CaO/SiO₂ foi um dos principais pré-requisitos para a redução dos efeitos deletérios associados à hidratação. Para as magnésias cáusticas (calcinaadas abaixo de 1200°C) o teor de SiO₂ e CaO livre foram fundamentais para determinar o efeito ligante e a integridade física final do produto.

Para o sistema MgO-SiO₂ o efeito ligante continuou sendo decorrente principalmente da hidratação da magnésia, entretanto, a microssílica atuou reduzindo a hidratação do MgO e melhorando o empacotamento das partículas, o que contribuiu positivamente para as propriedades mecânicas à verde. Por outro lado, teores elevados de microssílica causam uma redução da fluidez e podem resultar na formação de fases de baixa refratariedade. Sendo assim, outros aditivos anti-hidratação podem viabilizar a utilização de fontes de magnésia mais reativas como a MC1.

4.1.5 Concretos contendo magnésia e ácido acético

A adição de partículas finas de MgO aos concretos refratários não é um procedimento simples, pois a hidratação da magnésia é uma reação expansiva

que pode gerar trincas e comprometer o desempenho destes materiais. De acordo com a literatura [68,67], o uso de técnicas anti-hidratação ou anti-dano podem reduzir os problemas associados à hidratação do MgO, mas ainda não foi encontrada uma solução definitiva.

Os resultados apresentados nos tópicos anteriores indicaram que ao invés de inibir a formação de brucita, a utilização da hidratação da magnésia como um mecanismo de ligação pode ser uma alternativa tecnológica caso a formação de $Mg(OH)_2$ seja controlada e acomodada na microestrutura, reduzindo-se a porosidade sem ocasionar danos mecânicos. Neste sentido, alterações na morfologia, tamanho e dispersão dos cristais na estrutura dos concretos refratários poderiam favorecer a acomodação da brucita e contribuir para a melhoria de suas propriedades mecânicas.

Partículas de hidróxido de magnésio podem apresentar diferentes morfologias, tais como: placas, lamelas, bastões, agulhas, entre outros, dependendo da temperatura e do pH do meio de cristalização [35]. Considerando-se este aspecto, o ácido acético foi utilizado como um agente modificador do pH e da cinética de cristalização do $Mg(OH)_2$ em concretos. A fim de avaliar isoladamente a interação deste aditivo com diferentes fontes de magnésia, foi escolhida uma composição sem cimento e sem microsílica (0C0S) e duas fontes de MgO, um sínter (SM) e uma magnésia cáustica (MC1).

A Figura 4.25 apresenta os resultados de módulo elástico em função do tempo de cura para os concretos contendo sínter (SM) ou magnésia cáustica (MC1) e diferentes teores de ácido acético (AAc; 0, 0,1 ou 0,2%-p). Para as duas composições sem ácido acético (SM-0C0S e MC1-0C0S), observou-se uma redução dos valores de E com o tempo de cura, indicando que a formação de brucita resultou na formação de trincas. Devido à sua maior reatividade, a utilização de magnésia cáustica (MC1) antecipou significativamente a queda de E, que ocorreu antes do final do primeiro dia de cura (Figura 4.25b).

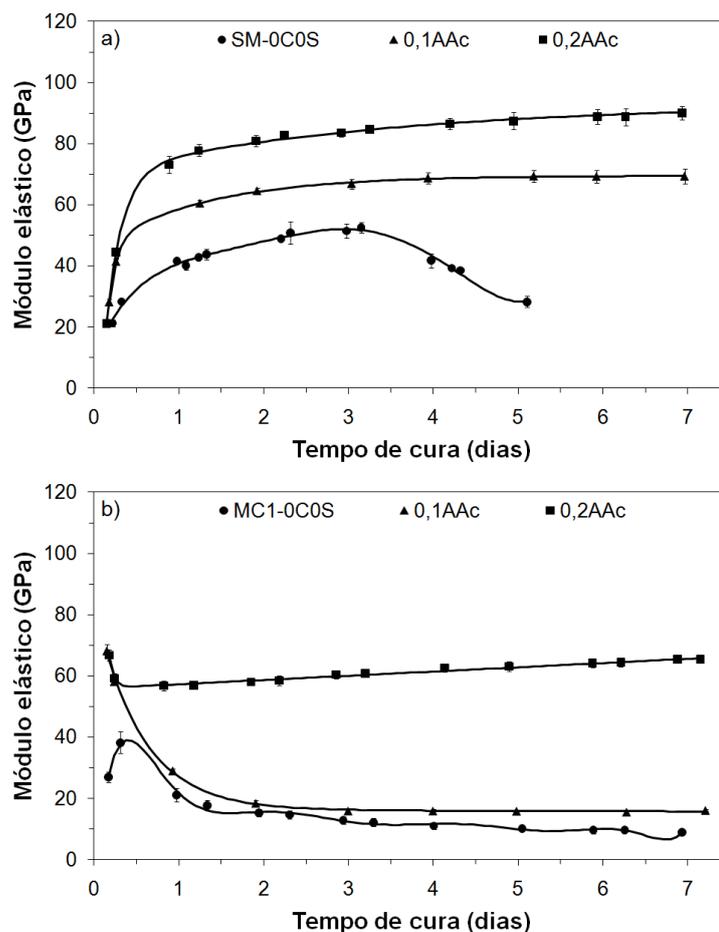


Figura 4.25 Módulo elástico em função do tempo de cura para concretos sem cimento e sem microssílica (0C0S) contendo diferentes teores de ácido acético (AAc; 0, 0,1 ou 0,2%-p) e fontes de MgO distintas: a) sínter de magnésia (SM) ou b) magnésia cáustica (MC1).

Por outro lado, a adição de 0,1 %-p de ácido acético ocasionou um aumento considerável do módulo elástico do concreto contendo sínter (SM) e não foi mais observada uma queda dos valores de E, nem formação de trincas até o sétimo dia de cura (Figura 4.25a). Quando uma quantidade maior de ácido acético foi utilizada (0,2%-p) os valores de E foram ainda superiores, atingindo 90 GPa ao final do teste, próximo à rigidez de concretos ligados por cimento de aluminato de cálcio. Para a composição contendo magnésia cáustica (MC1) foi necessário 0,2%-p de ácido acético para evitar os danos associados à hidratação do MgO, mas a utilização de 0,1%-p deste aditivo

também ocasionou um aumento considerável no valor inicial de módulo elástico (Figura 4.25b).

Para compreender a diferença entre o comportamento observado para os concretos contendo SM ou MC1 e sem ácido acético, resultados da velocidade de secagem obtidos por meio da análise termogravimétrica após 1, 3, 5 e 7 dias de cura a 50°C são apresentados na Figura 4.26. Independentemente da fonte de MgO, dois picos principais distintos foram observados: o primeiro associado à eliminação da água livre e o segundo, em temperaturas mais elevadas, à decomposição do $Mg(OH)_2$. Com o aumento do período de cura (de 1 para 7 dias) observou-se um aumento na quantidade de $Mg(OH)_2$ e, conseqüentemente, uma diminuição da quantidade de água livre (Figura 4.26a-b). Em comparação ao SM, a hidratação da magnésia cáustica ocorreu mais rapidamente, por isto, observou-se uma maior intensidade do pico de decomposição de brucita após o primeiro dia de cura e uma antecipação na queda do módulo elástico (Figura 4.25 e Figura 4.26).

O grau de hidratação da magnésia para os concretos contendo diferentes teores de ácido acético foi calculado a partir da perda de massa obtida nos testes de termogravimetria no intervalo de temperatura entre 250-500°C (associado à decomposição da brucita, conforme observado na Figura 4.26) e a massa teórica de água requerida para hidratar todo o MgO, conforme detalhado Equação 3.9. O percentual de partículas hidratadas em relação à quantidade total de magnésia presente nas amostras é apresentado na Figura 4.27. Com o aumento do teor de ácido acético, observou-se um maior grau de hidratação, principalmente para a composição contendo SM (que apresenta menor tendência para hidratação), indicando que este aditivo induziu e acelerou a formação de brucita e, conseqüentemente, resultou em maiores valores de E.

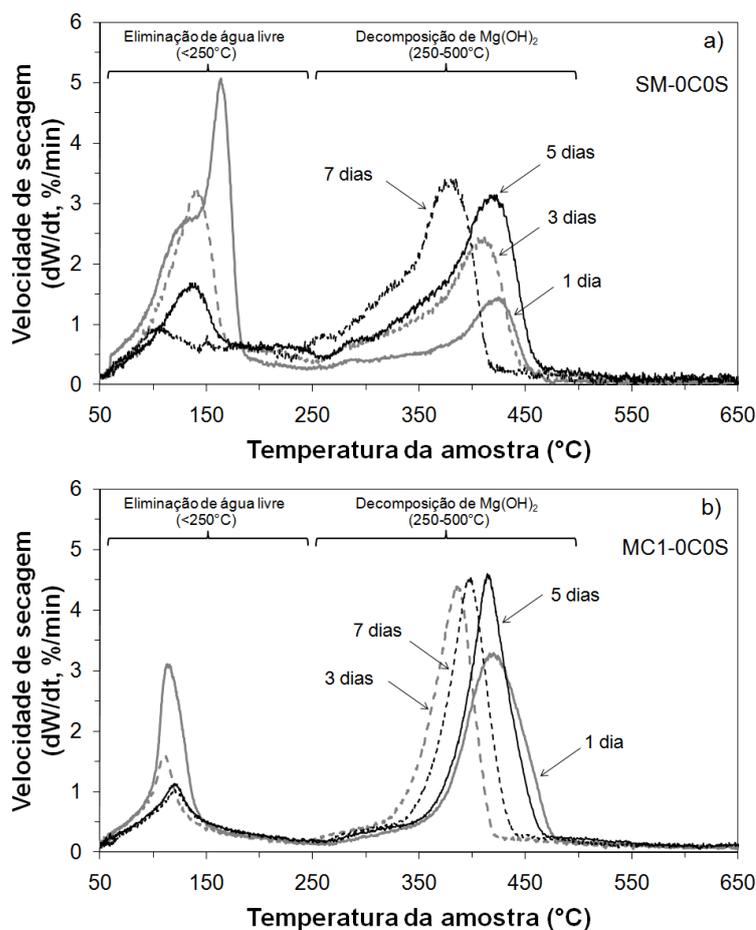


Figura 4.26 Velocidade de secagem em função da temperatura da amostra após 1, 3, 5 e 7 dias de cura para concretos sem cimento e sem microssilica (0C0S) e contendo fontes de MgO distintas: a) sínter de magnésia (SM) ou b) magnésia cáustica (MC1). As amostras foram aquecidas até 800°C utilizando-se uma taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Como o ácido acético ataca diretamente a magnésia complexando os íons Mg^{2+} [31], e a dissociação destes complexos libera os íons na solução, a nucleação do hidróxido de magnésio pode ocorrer tanto na superfície das partículas de MgO quanto no volume da solução supersaturada. Conseqüentemente, a hidratação é mais rápida e homogênea. Uma precipitação rápida resulta em uma grande quantidade de núcleos, que apresentam menor crescimento de grão e, assim, menor expansão. Enquanto uma precipitação mais lenta gera um menor número de núcleos, de maior

tamanho, que ocasionam maior expansão e podem gerar danos em uma estrutura bem empacotada [83].

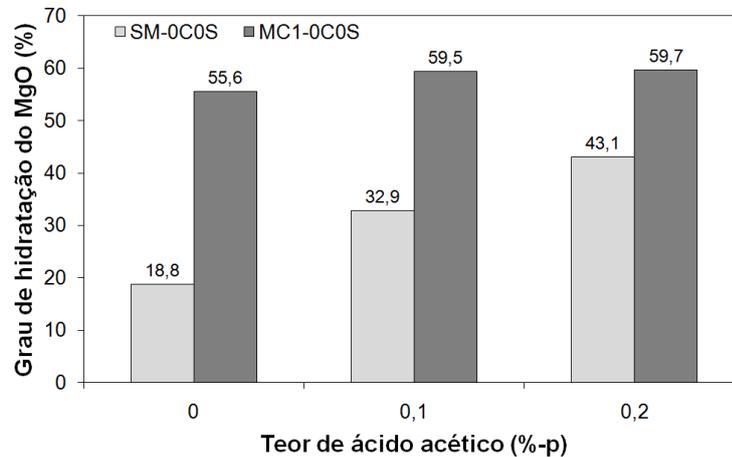


Figura 4.27 Grau de hidratação da magnésia em função do teor de ácido acético para concretos sem cimento e sem microssilica (0C0S) e contendo sínter de magnésia (SM) ou magnésia cáustica (MC1) após 1 dia de cura a 50°C. Calculado a partir dos resultados de termogravimetria utilizando-se taxa de aquecimento de 5°C/min.

A fim de compreender porque os concretos não trincaram mesmo com uma quantidade maior de brucita formada (Figura 4.27), o concreto MC1-0C0S sem (0%-p) ou contendo 0,2% de ácido acético foi preparado e, após 1 dia de cura a 50°C e 1 dia de secagem a 110°C, analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens obtidas para os dois materiais, contendo ou não ácido acético, são apresentadas na Figura 4.28 e Figura 4.29.

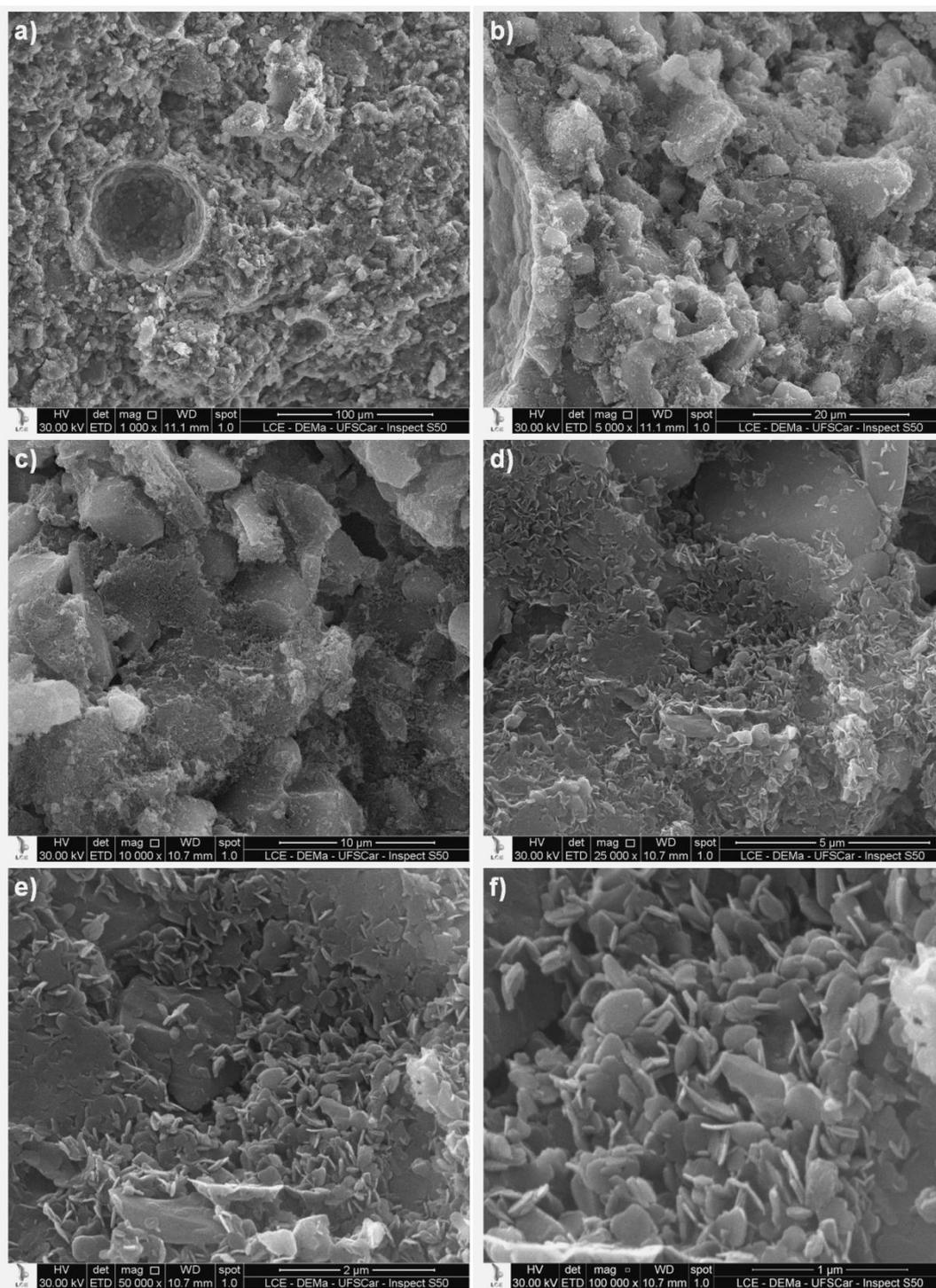


Figura 4.28 Micrografias do concreto MC1-0C0S sem ácido acético após 1 dia de cura e 1 dia de secagem a 110°C evidenciando a morfologia das partículas de hidróxido de magnésio formadas na matriz.

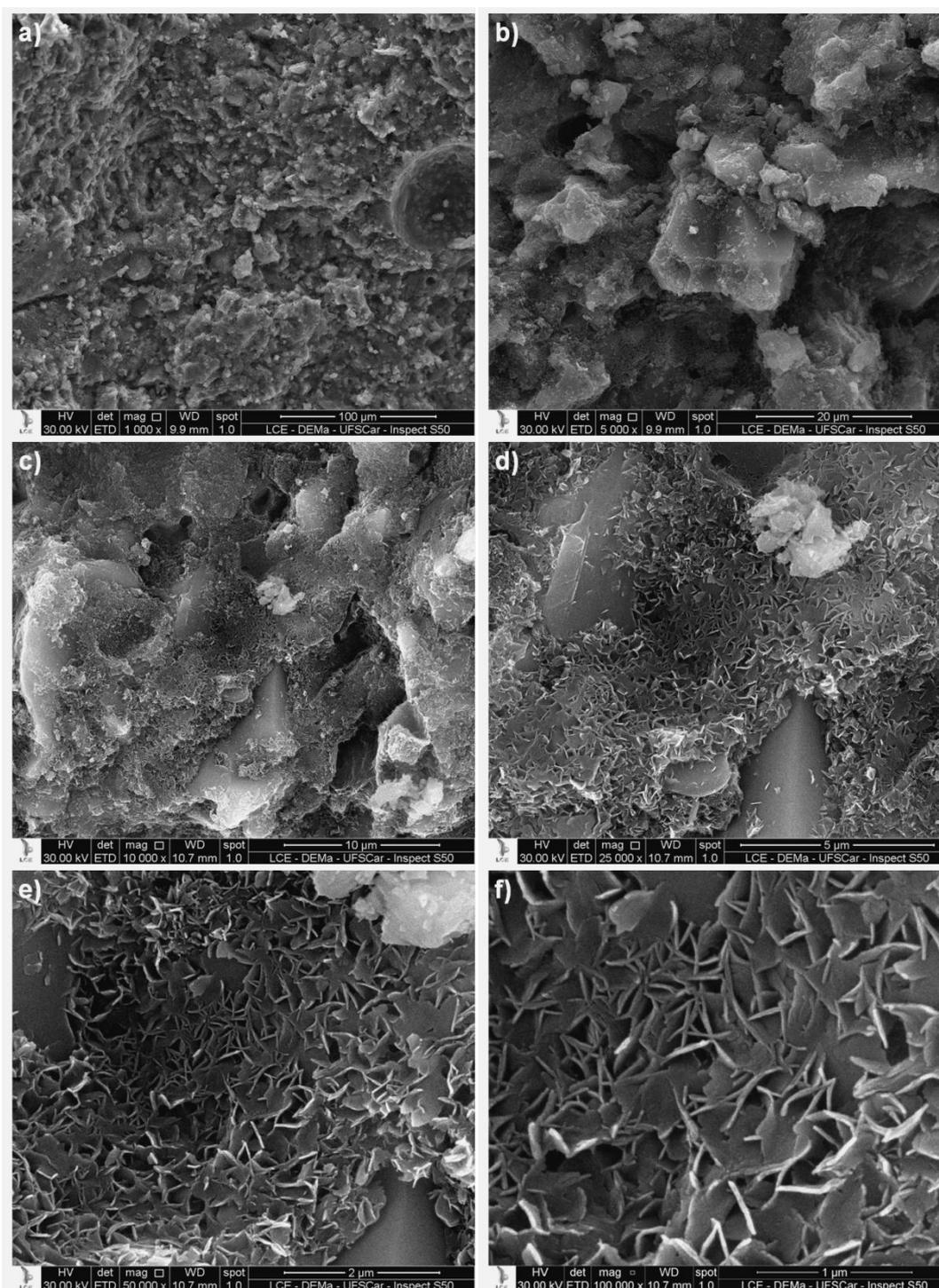


Figura 4.29 Micrografias do concreto MC1-0C0S contendo 0,2%-p de ácido acético após 1 dia de cura e 1 dia de secagem a 110°C evidenciando a morfologia das partículas de hidróxido de magnésio formadas na matriz.

Para o concreto sem ácido acético notou-se que as partículas de brucita se encontravam dispersas na matriz (Figura 4.28a-e) e apresentavam-se como um emaranhado de plaquetas rígidas (Figura 4.28f). Com a adição de 0,2 %-p de ácido acético, observou-se a formação de uma estrutura aberta e homogênea (Figura 4.29a-e). Além disto, as partículas pareceram mais côncavas e flexíveis (Figura 4.29f), sugerindo uma estrutura resiliente, capaz de acomodar uma maior quantidade de brucita (Figura 4.27) sem ocasionar a formação de trincas (Figura 4.29f).

Com o intuito de confirmar a mudança de morfologia do $Mg(OH)_2$ causada pela adição de ácido acético, partículas de brucita foram preparadas a partir de uma suspensão aquosa ou uma solução 0,2 mol/L de ácido acético. As micrografias obtidas para a suspensão sem ou contendo ácido acético são apresentados na Figura 4.30 e Figura 4.31, respectivamente.

Para a suspensão sem ácido acético os cristais apresentaram forma de plaquetas com contorno hexagonal bem definido (Figura 4.30), enquanto na presença de ácido acético observou-se à formação de partículas de hidróxido de magnésio compostas por finas camadas, aparentemente muito flexíveis (Figura 4.31).

Sendo assim, a ausência de trincas e o aumento do módulo elástico durante a cura para os concretos contendo ácido acético podem ser decorrentes da formação mais rápida de brucita associada à uma estrutura mais resiliente, capaz de inibir o desenvolvimento de tensões. Além disto, com a aceleração da formação de $Mg(OH)_2$, a probabilidade de formação de trincas é reduzida, pois no estágio inicial de endurecimento os concretos ainda não apresentam uma estrutura rígida, havendo liberdade para a acomodação das tensões geradas.

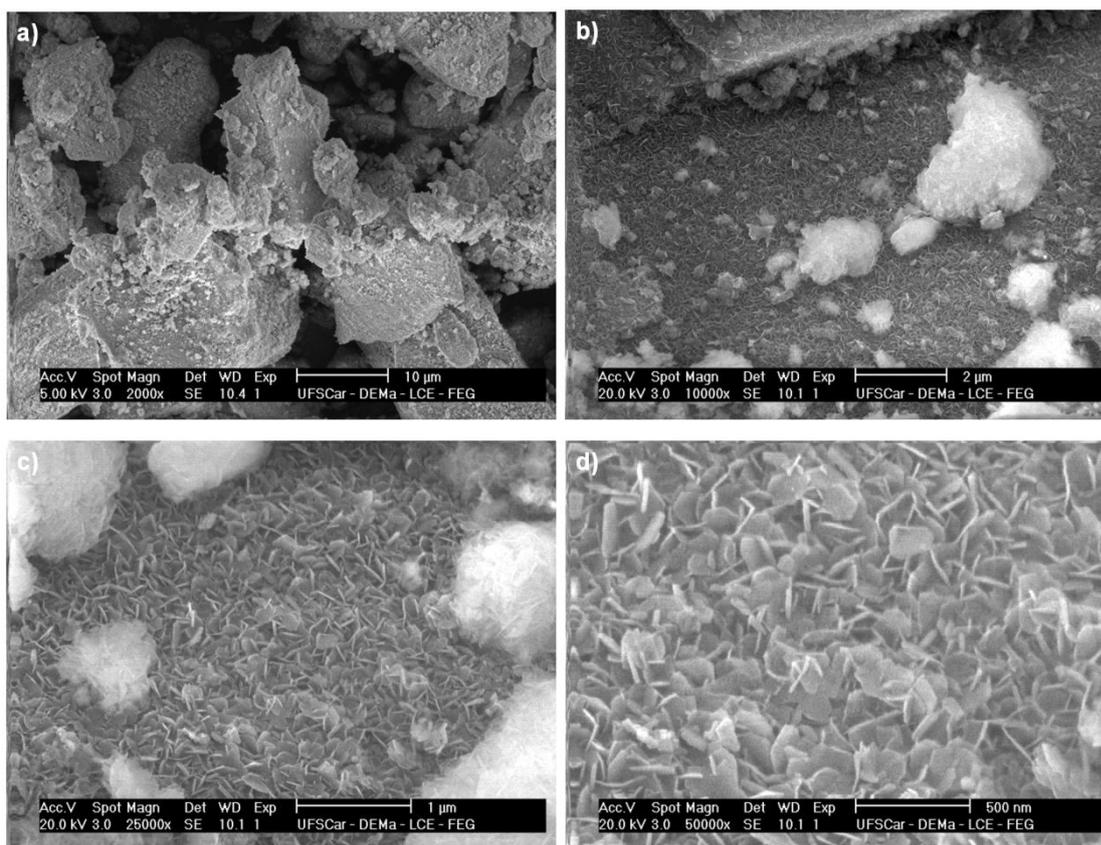


Figura 4.30 Micrografias dos cristais de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ obtidos a partir da hidratação da magnésia cáustica (MC1) em suspensão aquosa a 50°C por 1 hora.

Para compreender melhor a mudança na forma dos cristais de brucita observados na suspensão contendo ácido acético, avaliou-se a morfologia das partículas de hidróxido de magnésio após a hidratação da magnésia cáustica (MC1) em solução 0,2M de ácido acético por um tempo inferior, de 10 minutos (Figura 4.32), onde observou-se pequenas plaquetas de hidróxido de magnésio (Figura 4.32a-b). Micrografias com maior aumento revelaram que muitas das plaquetas são interconectadas e provavelmente originadas do crescimento de plaquetas hexagonais menores (Figura 4.32c-d).

O $\text{Mg}(\text{OH})_2$ cristalino pertence ao grupo de hidróxidos metálicos bivalentes, cuja estrutura cristalina é uma combinação de camadas do tipo CdI_2 [36]. Sucessivas camadas de íons Mg^{2+} hexagonais e camadas de íons OH^- empilhadas uma após a outra. O cátion Mg^{2+} possui número de coordenação 6,

ou seja, 6 íons OH^- como vizinhos mais próximos formando o octaedro $\text{Mg}(\text{OH})_6$. A estrutura cristalina hexagonal normalmente apresenta taxas de crescimento anisotrópicas. A menor taxa de crescimento na direção perpendicular ao plano basal $[001]$ da estrutura de empacotamento compacto favorece a cristalização de plaquetas [34].

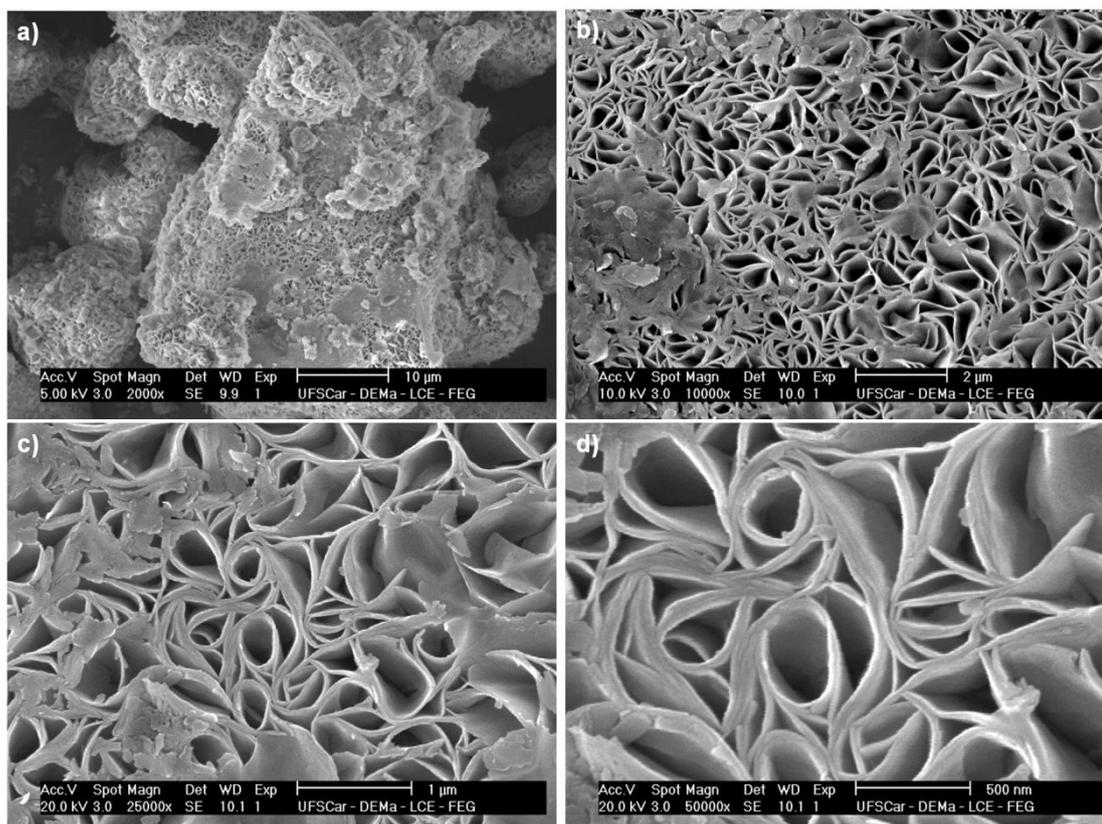


Figura 4.31 Micrografias dos cristais de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ obtidos a partir da hidratação da magnésia cáustica (MC1) em solução 0,2 mol/L de ácido acético a 50°C por 1 hora.

Quando a taxa de crescimento do cristal é muito baixa, a sua forma é determinada apenas pela termodinâmica, ou seja, as faces dos cristais corresponderão ao menor poliedro convexo, de forma que a energia livre de Gibbs seja mínima [33]. Entretanto, na maioria dos casos, o hábito de crescimento do cristal é determinado por aspectos cinéticos e não termodinâmicos, e a morfologia resultante é determinada pela taxa de crescimento relativa de cada uma de suas faces. Neste sentido, a cinética de

crescimento das faces pode ser influenciada por uma série de fatores, como a supersaturação, a temperatura, condições de mistura, presença de impurezas ou até mesmo o tipo de solvente [33]. No caso de impurezas ou solventes, a adsorção ou interação destas moléculas com a superfície do cristal pode dificultar a difusão do soluto para determinadas faces, reduzindo a taxa de crescimento em direções cristalográficas específicas.

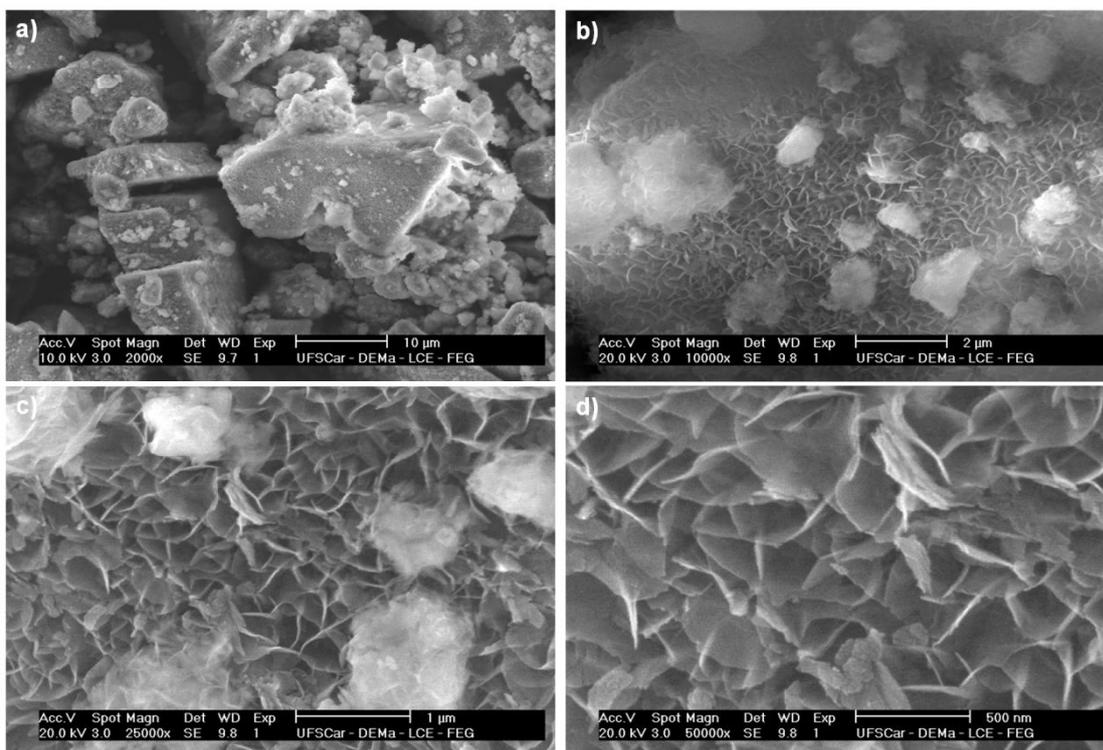


Figura 4.32 Micrografias dos cristais de $Mg(OH)_2$ obtidos a partir da hidratação da magnésia cáustica (MC1) em solução 0,2 mol/L de ácido acético a 50°C por 10 minutos.

De acordo com a literatura, o pH e a natureza química dos íons presentes na solução desempenham um papel importante no crescimento dos cristais [34,36]. Abaixo ou acima do ponto isoelétrico do hidróxido de magnésio, que ocorre para o pH igual a 12 [93], as partículas precipitadas desenvolvem cargas superficiais. Experimentos utilizando-se medidas de potencial zeta indicaram que abaixo do ponto isoelétrico os íons Mg^{2+} são mais fortemente adsorvidos que os íons OH^- na superfície basal dos cristais de

brucita e, conseqüentemente, estes cristais apresentam carga superficial positiva [34]. Uma vez que esta carga superficial aumenta à medida que o pH da solução diminui (mais distante do ponto isoelétrico), a tendência de aglomeração também é reduzida. Mas o aumento da temperatura também afeta fortemente a aglomeração e o tamanho das partículas [36].

As partículas de $Mg(OH)_2$ precipitadas a $60^\circ C$ utilizando-se soluções de cloreto de magnésio, hidróxido de amônio ou hidróxido de sódio, para o pH entre 10,5-12,5, tendem a ser plaquetas pequenas e muito finas com elevadas razão de aspecto (diâmetro/espessura) e área superficial [34]. Por outro lado, em pH menores ($\sim 8,75$) as partículas formadas são aproximadamente equiaxiais [34].

No caso da hidratação da magnésia cáustica (MC1) em água ou em uma solução 0,2M de ácido acético a $50^\circ C$, o pH do meio foi relativamente elevado desde o início do teste, como indicado na Figura 4.33. A utilização de ácido acético resultou numa diminuição do pH (de ~ 11 para ~ 9), mas esta alteração não pareceu suficiente para explicar a mudança de morfologia das partículas geradas na suspensão (Figura 4.30 e Figura 4.31).

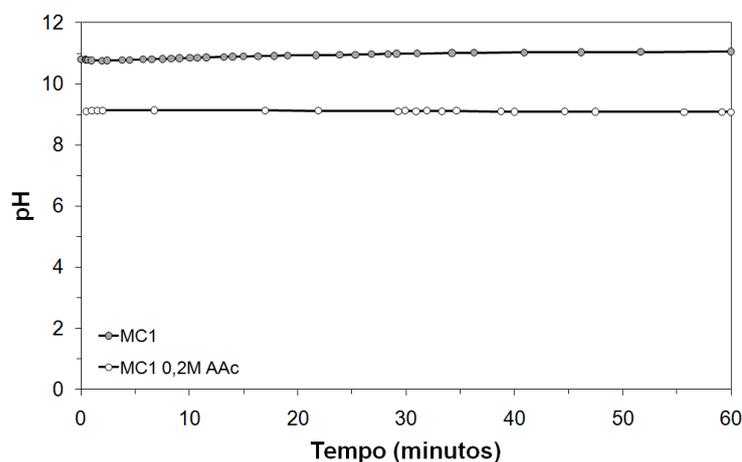


Figura 4.33 pH em função do tempo de mistura das suspensões de magnésia cáustica / água (MC1) e magnésia cáustica e uma solução 0,2M de ácido acético (MC1 0,2M AAc).

Cálculos estimados para a concentração molar de equilíbrio de uma solução de íons Mg^{2+} indicaram claramente que a redução do pH implica em uma diminuição da concentração de OH^- e aumento da concentração de Mg^{2+} (Tabela 4.2). Desta forma, para o $pH \approx 9$ da suspensão de magnésia cáustica contendo ácido acético, deve ocorrer um excesso de íons Mg^{2+} em relação à concentração de OH^- na solução, o que favoreceria o crescimento equiaxial.

Tabela 4.2 Concentração molar de equilíbrio estimada em uma solução de íons Mg^{2+} em função do pH [34].

pH	$[OH^-]$	Mg^{2+}	$[MgOH^+]$
8	10^{-6}	12	$4,2 \times 10^{-3}$
9	10^{-5}	0,12	$4,2 \times 10^{-4}$
10	10^{-4}	$1,2 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-5}$
11	10^{-3}	$1,2 \times 10^{-5}$	$4,2 \times 10^{-6}$
12	10^{-2}	$1,2 \times 10^{-7}$	$4,2 \times 10^{-7}$
13	10^{-1}	$1,2 \times 10^{-9}$	$4,2 \times 10^{-8}$

De acordo com a literatura, a atividade química do íon Mg^{2+} ($a_{Mg^{2+}}$) é muito maior que sua solubilidade ($S_{Mg^{2+}}$), enquanto que a atividade dos íons hidroxila (a_{OH^-}) é menor que sua solubilidade (S_{OH^-}) por um fator de 2,3 [94]. Desta forma, após a precipitação da brucita, os íons Mg^{2+} não devem ser liberados para a solução, mas parte dos íons OH^- podem ser dissolvidos. Para manter a eletroneutralidade, os íons hidroxila podem ser substituídos por íons acetato (CH_3COO^-) presentes na solução.

Durante a hidratação, a estrutura cúbica do MgO é transformada na estrutura hexagonal do $Mg(OH)_2$. A magnésia possui uma estrutura de camadas aniônicas de O^{2-} arranjadas de acordo com o empacotamento do tipo \overline{ABC} na direção [111] da célula unitária cúbica, enquanto o hidróxido de magnésio possui uma estrutura de camadas de íons OH^- com empilhamento do tipo \overline{AB} na direção [001] da célula unitária hexagonal. Neste rearranjo, a direção [111] da célula unitária cúbica é alterada para a direção [001] da célula

unitária hexagonal [94]. Considerando-se a capacidade dos grupos acetato formarem complexos, a substituição de íons hidroxila pode ocorrer durante a hidratação do MgO.

Como o empilhamento das camadas do hidróxido de magnésio (Figura 4.34) ocorre da direção [001] e o raio do íon CH_3COO^- é cerca de três vezes o raio do OH^- [94], a substituição de um íon hidroxila [plano (001)] pelo acetato dificultaria o crescimento do cristal de hidróxido nesta direção, pois as camadas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ são unidas por ligações de hidrogênio. Conseqüentemente, o crescimento dos cristais pode ocorrer preferencialmente em direções perpendiculares a direção [001], resultando em alterações na morfologia, como observado nas suspensões (Figura 4.31).

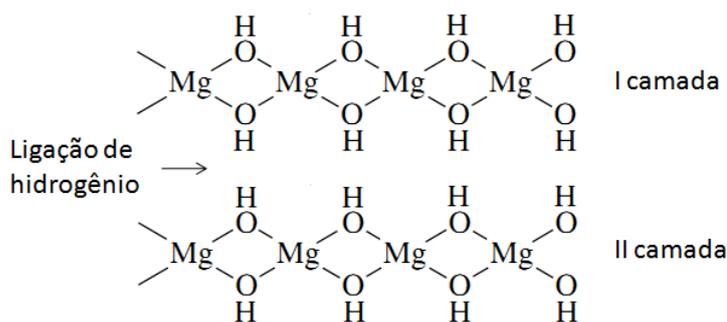


Figura 4.34 Ilustração da estrutura em camadas do hidróxido de magnésio.

O mecanismo de atuação do ácido acético na hidratação da magnésia em solução aquosa proposto por Pilippou *et. al* [31] está em sintonia com a hipótese apresentada anteriormente, pois a dissociação dos complexos de magnésio resultaria na liberação de íons CH_3COO^- na solução, que poderiam substituir as hidroxilas. Adicionalmente, um estudo da síntese de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a partir de soluções de nitrato de magnésio hexahidratado com a adição de acetato de sódio (CH_3COONa) também indicou que a adsorção preferencial dos íons CH_3COO^- no plano (001) da brucita resultou na formação de uma estrutura mais aberta que, segundo os autores, apresentou forma de “flores” [95].

O papel do ácido acético ou dos íons acetato na mudança de morfologia dos cristais de brucita não está completamente claro, mas os resultados de módulo elástico indicaram que as alterações nos cristais de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ contribuíram para a acomodação da expansão e o desenvolvimento de rigidez nos concretos (Figura 4.25). Por outro lado, uma quantidade maior de hidróxido de magnésio pode acarretar problemas de secagem em condições críticas, ou seja, para taxas de secagem muito mais elevadas que as utilizadas na análise termogravimétrica apresentada anteriormente ($5^\circ\text{C}/\text{min}$; Figura 4.26).

Para avaliar o desempenho dos concretos contendo ácido acético durante a secagem em condições críticas, testes de explosão foram realizados utilizando-se uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Apesar dos benefícios da adição de ácido acético durante a etapa de cura, todas as amostras contendo SM explodiram quando submetidas a esta condição crítica (Figura 4.35a). Os concretos contendo MC1 resistiram ao aquecimento em condições severas (Figura 4.35b), mas a análise visual das amostras após o ensaio indicou a presença de trincas.

A princípio os concretos contendo SM deveriam apresentar maior resistência à explosão que as amostras contendo magnésia cáustica (MC1), pois estes possuem maior valor de módulo elástico após 1 dia de cura (Figura 4.25). No entanto, o trincamento dos concretos contendo MC1, que já ocorre a 110°C , diminuiu a pressão de vapor gerada na estrutura durante a secagem, permitindo que estes materiais resistissem ao aquecimento brusco. Neste caso, as trincas atuaram como fibras criando caminhos para a saída do vapor de água.

Para minimizar o problema da explosão observado nos concretos, uma alternativa adequada seria a utilização de fibras poliméricas. A degradação das fibras durante o tratamento térmico resulta em canais que promovem o aumento da permeabilidade, favorecendo a saída de vapor de água devido à decomposição da brucita. Considerando-se este aspecto, diferentes teores de fibra de polipropileno (PP; 0,05 ou 0,1%-p) foram adicionados aos concretos contendo 0,2 %-p de ácido acético e fontes distintas de MgO (SM ou MC1).

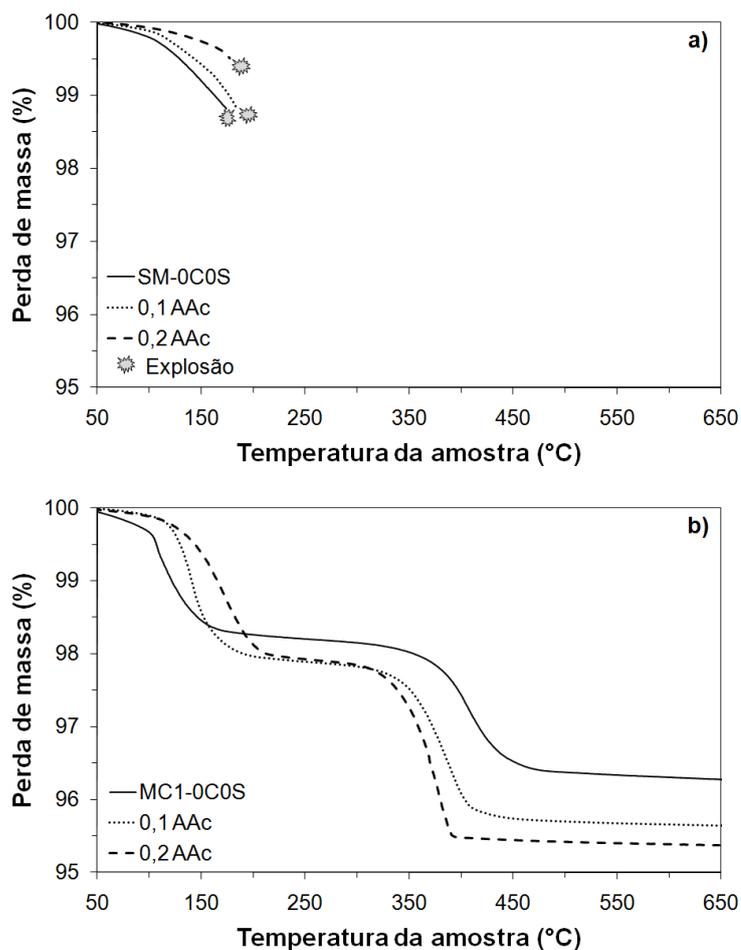


Figura 4.35 Perda de massa em função da temperatura da amostra após 1 dia de cura a 50°C para concretos sem cimento e sem microssilica (0C0S) contendo diferentes teores de ácido acético (AAc; 0, 0,1 ou 0,2%-p) e fontes de MgO distintas: a) sínter de magnésia (SM) ou b) magnésia cáustica (MC1). As amostras foram aquecidas até 800°C utilizando-se uma taxa de 20°C/min.

Os resultados do módulo elástico em função do tempo de cura para os concretos contendo fibras de polipropileno são apresentados na Figura 4.36. Em comparação com as amostras contendo apenas ácido acético, a adição de fibras não promoveu mudanças significativas na rigidez, visto que não atuam durante a cura do concreto, mas sim durante a secagem. No caso das amostras contendo MC1 observou-se um maior desvio entre os valores de E, mas o comportamento da curva em função do tempo de cura não se alterou (Figura 4.36b).

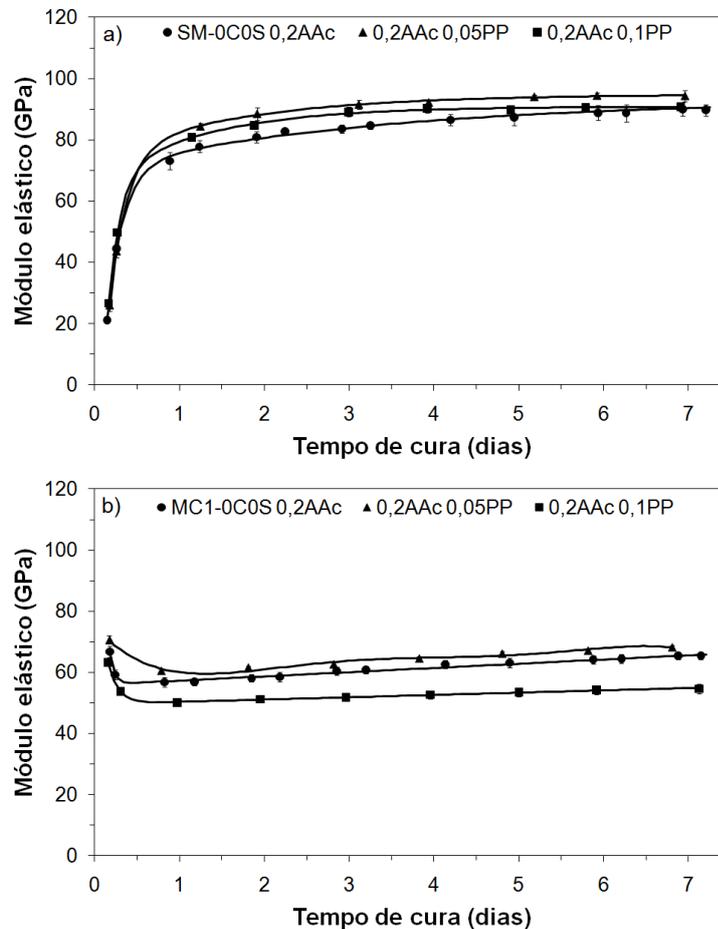


Figura 4.36 Módulo elástico em função da temperatura da amostra para concretos sem cimento e sem microsilica (0C0S) contendo 0,2%-p de ácido acético (AAc), fibras de polipropileno (PP; 0, 0,05 ou 0,1%-p) e fontes de MgO: a) sinter de magnésia (SM) ou b) magnésia cáustica (MC1).

A adição de fibras desempenhou um papel importante no caso dos testes de explosão (Figura 4.37). Em relação ao material contendo apenas ácido acético, o uso de 0,05%-p de fibras atrasou a explosão, mas não foi suficiente para evitá-la (Figura 4.37a). Entretanto, quando se adicionou 0,1 %-p de fibras a amostra contendo SM não explodiu, indicando que estas auxiliaram no processo de decomposição da brucita e saída de água em alta temperatura. A fusão (165-170°C) e a degradação térmica (220-380°C) das fibras de polipropileno resultam na formação de canais permeáveis, permitindo que o vapor pressurizado seja liberado [96]. Novamente os concretos contendo MC1

não explodiram (Figura 4.37b), entretanto, como consequência da alta taxa de aquecimento ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$), todos os materiais que resistiram ao teste de explosão apresentaram trincas.

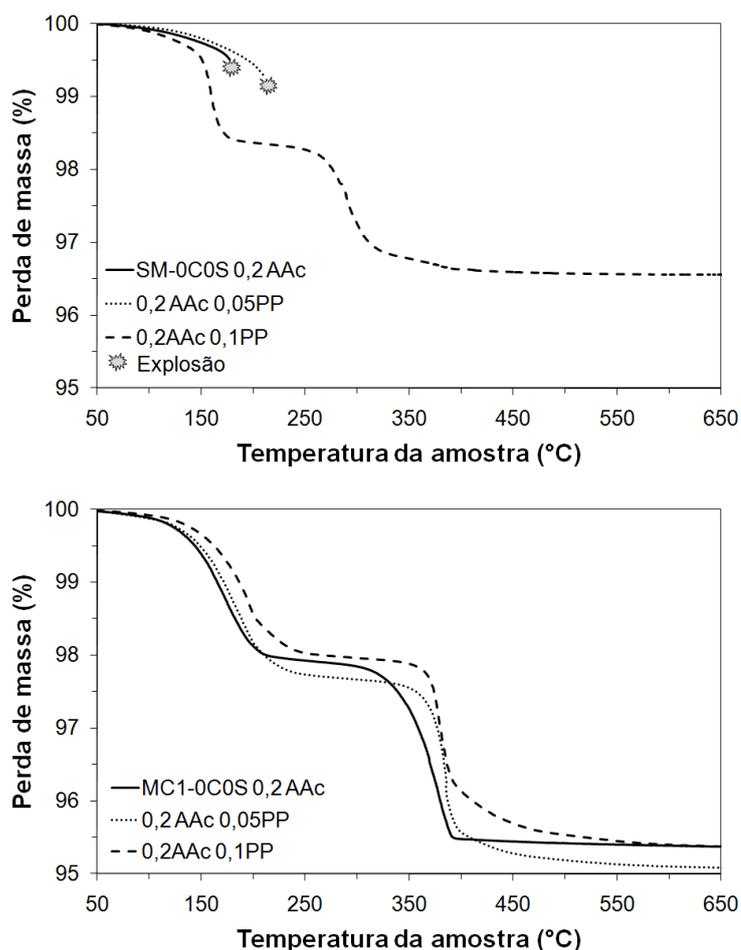


Figura 4.37 Perda de massa em função da temperatura da amostra após 1 dia de cura a 50°C para concretos sem cimento e sem microssílica (0C0S) contendo 0,2%-p de ácido acético (AAc), fibras de polipropileno (PP; 0, 0,05 ou 0,1%-p) e fontes de MgO: a) sínter de magnésia (SM) ou b) magnésia cáustica (MC1). As amostras foram aquecidas até 800°C utilizando-se uma taxa de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Por causa do trincamento observado para condições bruscas de aquecimento ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$), os concretos foram submetidos a tratamentos térmicos utilizando-se taxas de aquecimento próximas às condições de uso

(1°C/min). O módulo elástico e a porosidade foram avaliados após 24h de cura a 50°C, secagem a 110°C por 24h e queima a 650°C. Em relação às amostras contendo apenas ácido acético, a adição de fibras de polipropileno não alterou significativamente o módulo elástico (Figura 4.38). Entre 50 e 110°C, observou-se para todos os concretos um aumento da rigidez devido à secagem e à hidratação do MgO, enquanto a decomposição da brucita, em temperaturas mais elevadas, ocasionou uma redução acentuada dos valores de E. Adicionalmente, o efeito das fibras não foi significativo, pois os materiais sem estes aditivos apresentaram um comportamento semelhante aos que continham fibras (Figura 4.38).

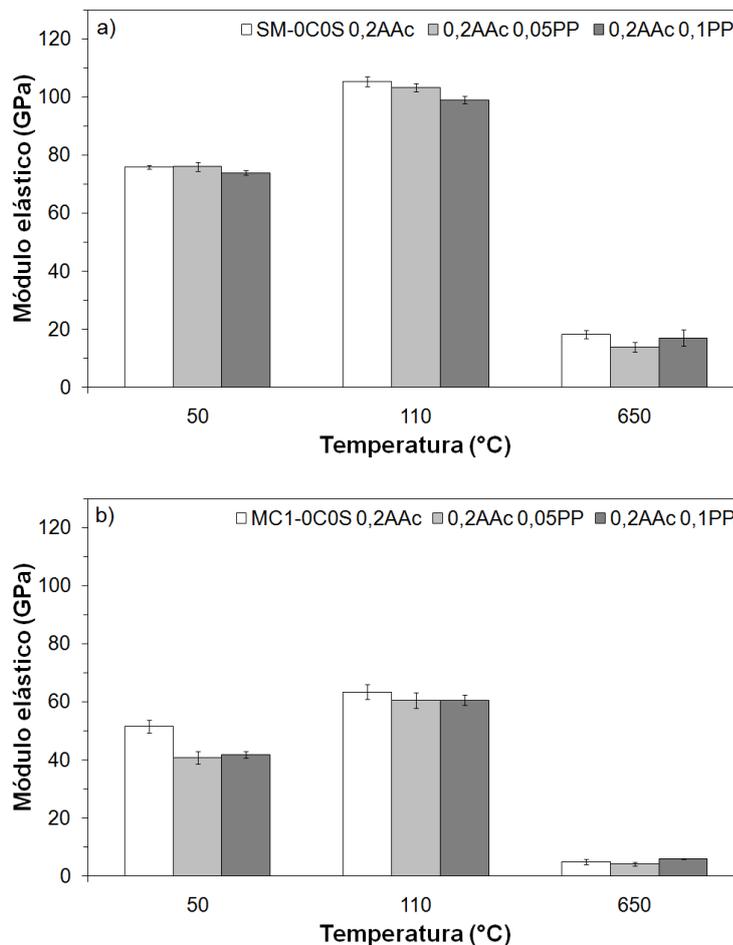


Figura 4.38 Módulo elástico após 1 dia de cura a 50°C e secagem a 110°C ou 650°C para concretos sem cimento e sem microssílica (0C0S) contendo 0,2%-p de ácido acético (AAc), fibras de polipropileno (PP; 0, 0,05 ou 0,1%-p) e fontes de MgO: a) sínter de magnésia (SM) ou b) magnésia cáustica (MC1).

Após 24h de cura a 50°C, a porosidade das amostras foi relativamente baixa, indicando que a hidratação da magnésia resultou em um preenchimento dos poros (Figura 4.39). Com o aumento da temperatura, observou-se um aumento contínuo da porosidade (Figura 4.39), até mesmo entre 50 e 110°C, onde se verificou um ganho de rigidez (Figura 4.38), pois o efeito da formação de brucita foi mais pronunciado. Uma vez que entre 220 e 380°C também ocorreu a degradação das fibras de polipropileno, observou-se a 650°C uma porosidade superior para os concretos contendo fibras (Figura 4.39).

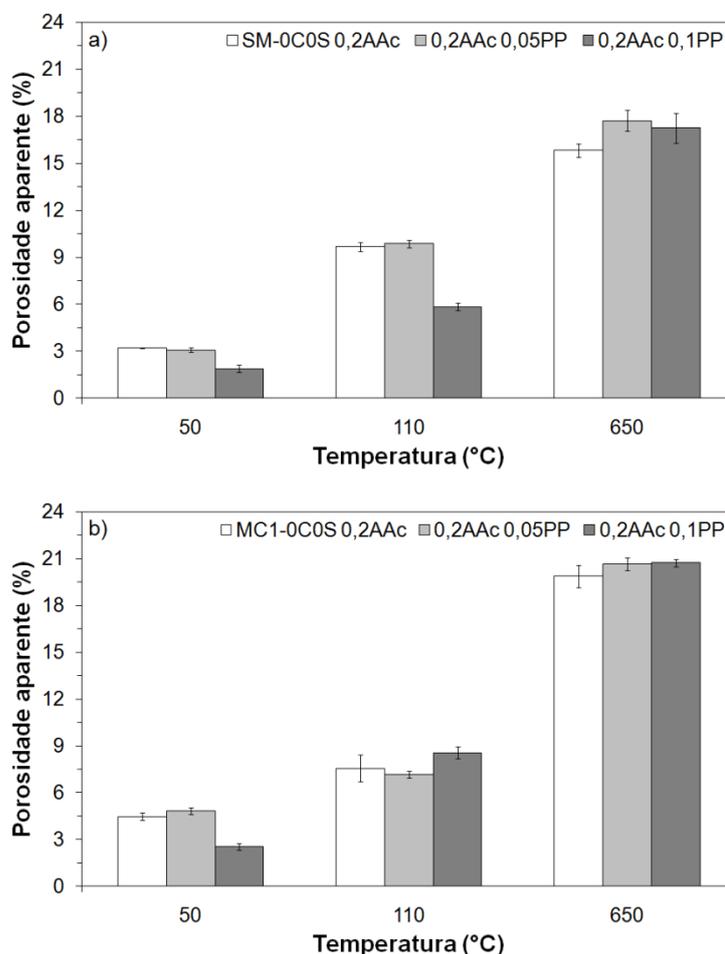


Figura 4.39 Porosidade aparente após 1 dia de cura a 50°C e secagem a 110°C ou 650°C para concretos sem cimento e sem microssílica (0C0S) contendo 0,2%-p de ácido acético (AAc), fibras de polipropileno (PP; 0, 0,05 ou 0,1%-p) e fontes de MgO: a) sínter de magnésia (SM) ou b) magnésia cáustica (MC1).

Apesar da redução acentuada do módulo elástico após a secagem a 650°C (Figura 4.38), apenas o concreto MC1-0C0S 0,2AAC apresentou trincas visíveis (Figura 4.40). Este comportamento indicou que a adição de fibras mostrou-se eficiente para controlar o trincamento destes materiais.

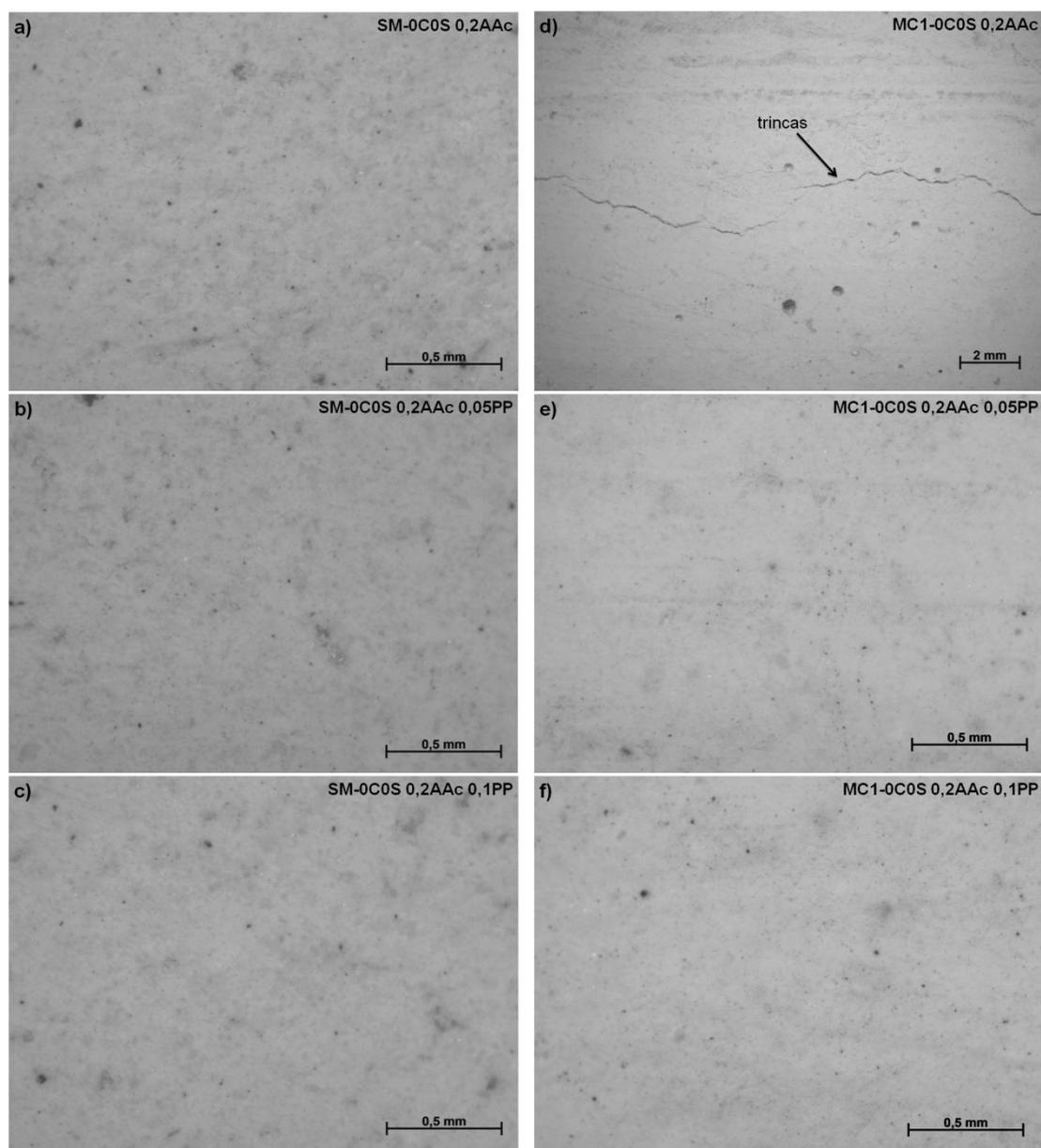


Figura 4.40 Imagem da superfície das amostras após 1 dia de cura e secagem a 650°C para concretos sem cimento e sem microssílica (0C0S) contendo 0,2%-p de ácido acético (AAC), fibras de polipropileno (PP; 0, 0,05 ou 0,1%-p) e fontes de MgO: (a-c) sínter de magnésia (SM) ou (d-f) magnésia cáustica (MC1).

É importante destacar que o aumento do módulo elástico observado durante a cura para os concretos contendo ácido acético foi resultado principalmente da diminuição da porosidade (Figura 4.25) e não um efeito ligante como aquele decorrente da adição de CAC. Até o momento não foi verificado na literatura, valores iniciais de porosidade após a cura entre 2 e 3%, como os obtidos para a composição contendo SM e 0,2 %-p de ácido acético (Figura 4.39).

De forma geral, os resultados apresentados anteriormente indicaram que a adição de ácido acético e fibras é uma alternativa promissora para o desenvolvimento de concretos sem cimento. A utilização de aditivos como o ácido acético pode favorecer o controle da expansão associada à formação de brucita, resultando em uma estrutura mais resiliente. Para melhor explorar estes benefícios, o mecanismo de atuação do ácido acético precisa ser avaliado mais detalhadamente.

4.2 Parte B: medidas do módulo elástico em temperaturas elevadas como ferramenta para o desenvolvimento de concretos refratários

4.2.1 Concretos aluminosos ligados por CAC

A resistência à deformação elástica dos materiais é dependente de suas ligações químicas, estrutura cristalina e defeitos presentes, tais como porosidade e trincas. Sendo assim, a avaliação desta propriedade durante ciclos de aquecimento/resfriamento é uma forma apropriada e muito efetiva para acompanhar as transformações físicas e químicas que normalmente ocorrem durante o uso de concretos refratários.

Composições de concretos refratários de alta alumina nos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ foram estudados utilizando-se medidas de módulo elástico a quente. A alumina é o agregado mais comumente utilizado em concretos refratários, principalmente devido a alta disponibilidade, alta refratariedade e boa resistência ao ataque químico por escórias com elevada relação CaO/SiO_2 [11]. Entre os ligantes, o cimento de aluminato de cálcio (CAC) merece destaque especial, pois este agente hidráulico desenvolve

elevada resistência mecânica a verde num curto intervalo de tempo, apresenta baixo custo e grande disponibilidade.

Os resultados referentes à composição contendo 6 %-p de CAC e sem microsilica (6C0S) são mostrados na Figura 4.41a. Durante o estágio inicial de aquecimento, observou-se uma redução considerável dos valores de E devido à decomposição das fases hidratadas do cimento, principalmente C_3AH_6 e AH_3 (onde C = CaO; A = Al_2O_3 e H = H_2O), pois a cura a $50^\circ C$ deve ocasionar principalmente a formação dos hidratos mais estáveis (região I, Figura 4.41) [11].

Com o aumento da temperatura, normalmente ocorre a formação de fases mais cristalinas resultantes da decomposição dos hidratos de cimento (C, A e $C_{12}A_7$) e, em seguida ($T > 900^\circ C$), a recristalização do CA por meio da reação entre $C_{12}A_7$ e A [58]. Considerando-se a densidade teórica do $C_{12}A_7$ ($\rho = 2,69 \text{ g/cm}^3$), A ($\rho = 3,98 \text{ g/cm}^3$) e CA ($\rho = 2,94 \text{ g/cm}^3$), verificou-se que a formação de CA envolve uma expansão volumétrica menor que 1%:



Entre $400^\circ C$ e $1000^\circ C$, houve uma pequena queda do módulo elástico decorrente da formação destas fases [59] e do efeito da temperatura na amostra 6C0S (região II, Figura 4.41a), pois estas transformações pouco afetam o módulo elástico.

Para concretos contendo cimento de aluminato de cálcio, a partir de $1100^\circ C$ a reação entre CA e A resulta na formação de CA_2 , que apresenta uma contribuição considerável nos valores de E [59,60,56]. Acima de $1300^\circ C$, o CA_2 reage com a alumina formando CA_6 , que também aumenta a rigidez. Mas, como as medidas de E foram realizadas somente até $1400^\circ C$, a contribuição da formação de CA_6 foi ainda pequena. Por isto, o aumento de E observado para o concreto 6C0S acima de $1000^\circ C$ deve estar associado principalmente à formação de CA_2 (região III, Figura 4.41a) e ao início da densificação. No ciclo de resfriamento, observou-se apenas um pequeno aumento do módulo elástico

da amostra possivelmente devido ao efeito da temperatura (região IV, Figura 4.41a) [48].

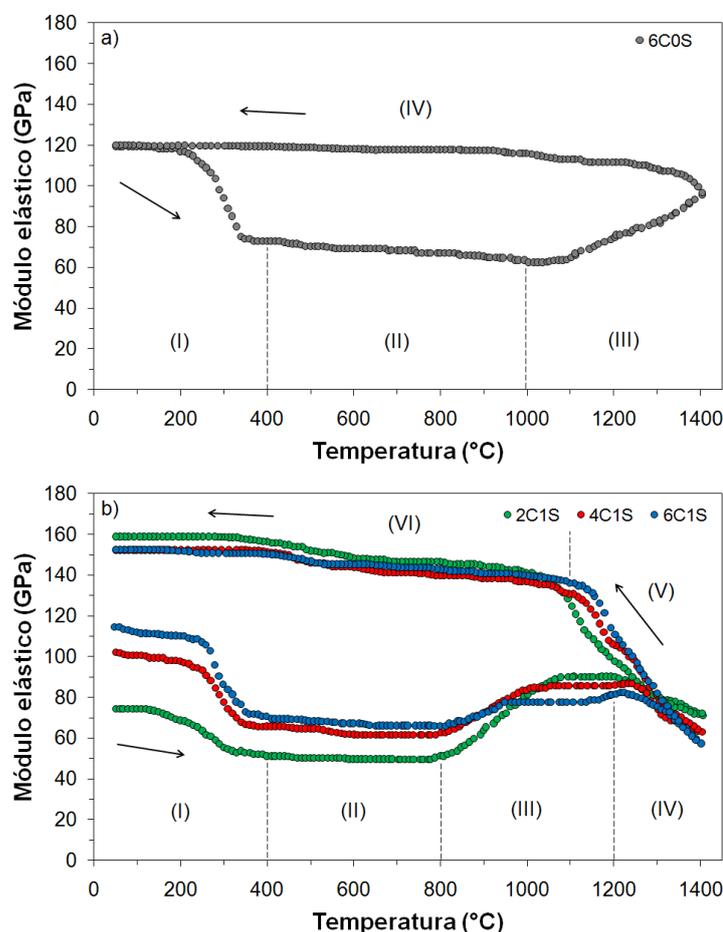


Figura 4.41 Módulo elástico em função da temperatura para os concretos contendo: (a) 2-6%-p de CAC e 1%-p de microsilica (2C1S, 4C1S e 6C1S); (b) 6%-p de CAC e sem microsilica (6C0S) obtidos após secagem a 110°C por 24h. Os números I a VI indicam as regiões distintas consideradas durante a análise dos resultados.

A Figura 4.41b apresenta os resultados de E durante um ciclo de aquecimento e resfriamento para os concretos contendo de 2-6 %-p de CAC e 1 %-p de microsilica (2C1S, 4C1S e 6C1S). Inicialmente verifica-se um valor crescente de E a medida que se aumenta o teor de cimento nas composições. Observou-se também uma diminuição da rigidez devido à decomposição dos hidratos de cimento, sendo este efeito mais pronunciado para as composições

com maior teor de CAC (região I, Figura 4.41b). Em temperaturas superiores (400-800°C), não foram observadas mudanças consideráveis nos valores de E (região II, Figura 4.41b), comportamento semelhante ao observado para a amostra 6C0S (Figura 4.41a).

Em relação a composição 6C0S, o concreto 6C1S apresentou um aumento significativo do módulo elástico a partir de 800°C, indicando que este aditivo favoreceu as reações de estado sólido entre os óxidos do sistema (região III, Figura 4.41b). A formação de líquido não deve ocorrer abaixo de 1000°C e, só acima desta temperatura, espera-se a formação de CA_2 , que também contribuiu para o aumento da rigidez (região III, Figura 4.41b). Acima de 1200°C, ocorreu uma redução dos valores de E para os três concretos contendo microssílica, indicando a formação de líquido e o amolecimento da estrutura (região IV, Figura 4.41b). A presença de fase líquida impediu a visualização dos efeitos da formação de CA_2 e CA_6 . De 1400°C a 1100°C, a solidificação do líquido resultou num aumento acentuado dos valores de E (região IV, Figura 4.41b), que apresentou valores finais de módulo elástico superiores aos do concreto 6C0S (região V, Figura 4.41a). A adição de microssílica contribuiu para o aumento da rigidez, possivelmente devido à sinterização e acomodação da expansão na formação das fases de alta temperatura.

Uma das vantagens da microssílica em concretos refratários é a melhoria no empacotamento, devido às suas partículas pequenas e esféricas. Em sistemas contendo cimento de aluminato de cálcio, parte do SiO_2 também pode reagir com o cimento e a água, resultando na formação de fases do tipo CASH (onde C = CaO; S = Al_2O_3 ; S = SiO_2 e H = H_2O) [85,97]. Estas fases apresentam natureza zeolítica, ou seja, possuem uma estrutura aberta capaz de acomodar uma grande variedade de cátions, e a quantidade gerada depende da pureza da microssílica. Além disto, durante o aquecimento, a decomposição dos compostos do tipo CASH resulta na formação de fases amorfas que, acima de 1000°C, podem promover a formação de líquido e a cristalização de guelenita (C_2AS), anortita (CAS_2), cristobalita ou quartzo [11,85,97].

Os resultados para o segundo ciclo de medidas de E nos mesmos corpos são apresentados na Figura 4.42. Aproximadamente até 1100°C, observou-se para todos os concretos apenas uma pequena diminuição dos valores de E devido ao efeito da temperatura (região I, Figura 4.42a-c). Acima de 1100°C, ocorreu uma redução acentuada da rigidez dos materiais contendo microssilica, indicando a presença de um líquido, enquanto o módulo elástico da amostra 6C0S praticamente não se alterou até 1400°C (região II, Figura 4.42a-c). Ao final do segundo ciclo térmico, pequenas mudanças nos valores de E foram observadas em algumas composições, principalmente devido ao processo de sinterização.

A fim de verificar as fases formadas após os dois ciclos de medidas de E, as amostras coletadas foram cominuídas e avaliadas por difração de raios X. Os resultados obtidos para as composições 6C1S e 6C0S são apresentados na Figura 4.43. Para a composição 6C1S as principais fases identificadas foram: A, CA₂, CA₆ e C₂AS. Com exceção da guelenita, as demais fases também foram detectadas nos concretos sem microssilica (6C0S). Como mencionado anteriormente, a formação de CA₆ não se completou após os dois ciclos de medidas de E até 1400°C e, portanto, sua contribuição no módulo elástico foi pequena (Figura 4.41).

Em temperaturas elevadas dois efeitos concorrentes ocorrem simultaneamente nos concretos: (i) expansão como consequência da formação de CA₂ e CA₆ e, (ii) retração por sinterização, principalmente devido a presença de fase líquida. Para compreender melhor estes fenômenos e sua correlação com o comportamento elástico destes materiais, a técnica de sinterabilidade assistida foi empregada e os resultados são apresentados na Figura 4.44

Entre 300°C e 1100°C a expansão térmica das amostras foi aproximadamente linear (Figura 4.44a). Os concretos 2C1S, 4C1S e 6C1S apresentaram uma grande retração acima de 1200°C associada à formação de fase vítrea e densificação, enquanto a composição 6C0S atingiu o maior valor de expansão a 1500°C (~1,5%). É importante enfatizar que a expansão térmica foi aproximadamente linear até 1100°C enquanto observou-se um aumento de E para todas as composições contendo microssilica entre 800°C e 1200°C

(Figura 4.41b). As transformações na matriz dos concretos 2C1S, 4C1S e 6C1S não resultaram em grandes variações da expansão total, mas afetaram significativamente as medidas de módulo elástico.

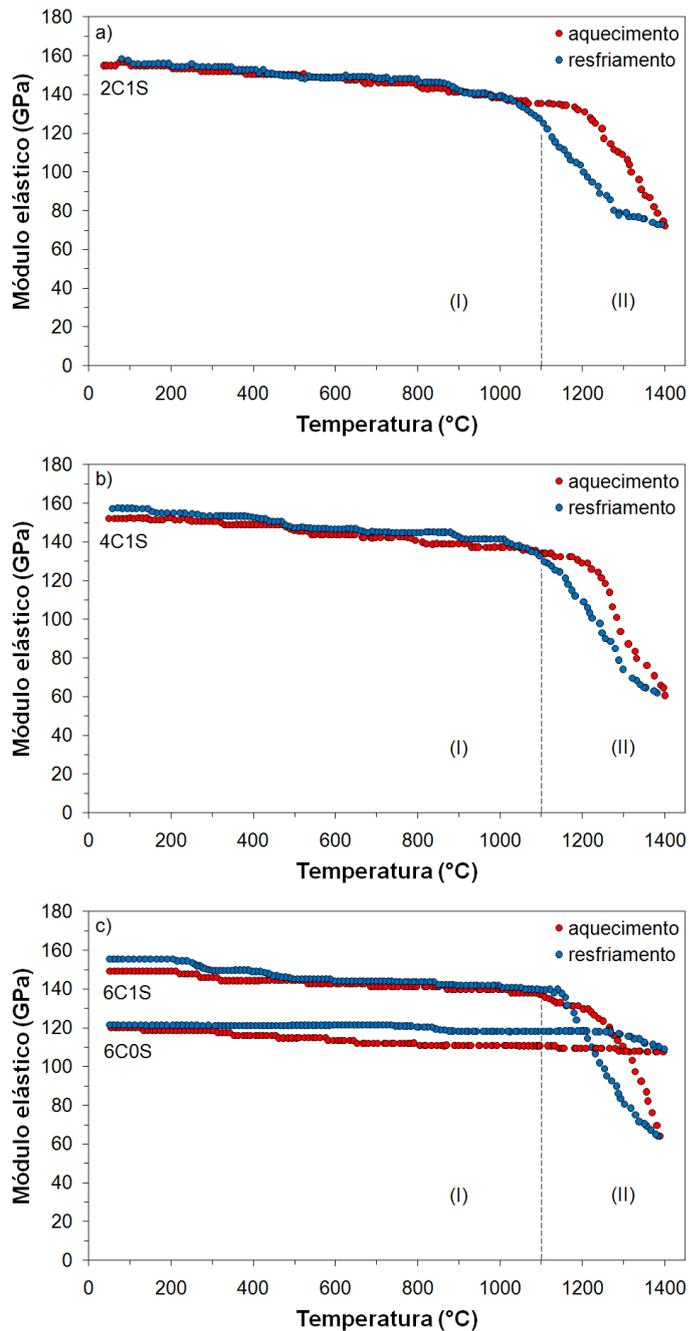


Figura 4.42 Segundo ciclo térmico de medidas do módulo elástico em função da temperatura para concretos contendo: (a) 2-6%-p de CAC e 1%-p de microssilica (2C1S, 4C1S e 6C1S); (b) 6%-p de CAC e sem microssilica

(6C0S). Os números I e II indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados.

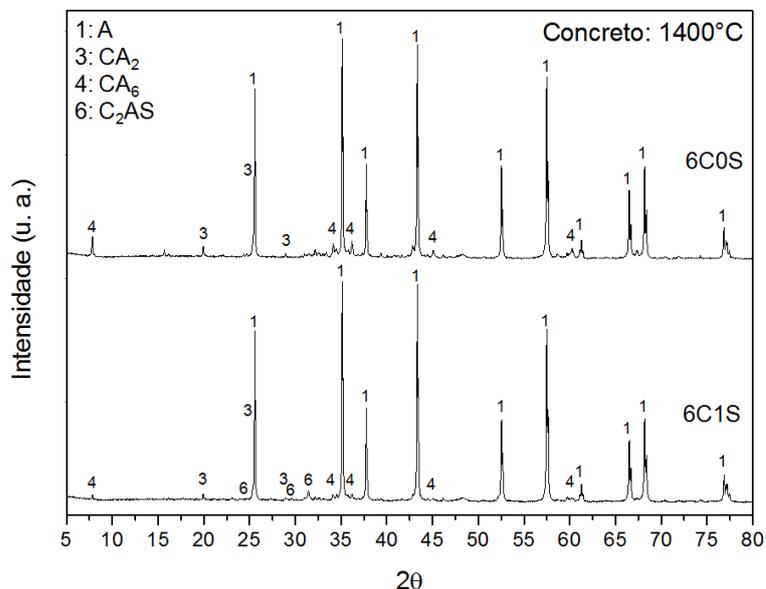


Figura 4.43 Difratogramas de raios X após o segundo ciclo térmico (30-1400°C) de medidas de E para concretos 6C1S e 6C0S. Fases: (1) A; (3) CA₂; (4) CA₆; (6) C₂AS (onde A = Al₂O₃; C = CaO e S = SiO₂).

Concretos sem microssílica normalmente apresentam maior expansão, pois não existe competição entre Al₂O₃ e SiO₂ para reagir com o CaO, resultando numa quantidade maior de CA₂ e CA₆ [21]. Quando a microssílica é adicionada às composições refratárias, a formação de fases vítreas no sistema Al₂O₃-CaO-SiO₂ reduz a quantidade de CA₂ e CA₆ e aumenta a retração por sinterização (Figura 4.44a). Além disto, teores mais elevados de CAC também resultam num aumento da quantidade de CA₂ e CA₆ e, conseqüentemente, da expansão total [71]. Este efeito foi claramente observado para os concretos 2C1S, 4C1S e 6C1S (Figura 4.44a).

A taxa de variação dimensional foi também utilizada para melhor compreender os mecanismos envolvidos no aquecimento dos concretos (Figura 4.44b). Para a composição 6C0S dois picos de expansão distintos são observados: o primeiro (~1150°C) devido à formação de CA₂ [21] e o segundo (~1500°C) associado à cristalização de CA₆ [1]. No caso de concretos contendo

1%-p microssílica, a formação de fases vítreas reduz a quantidade de CA_2 e acomoda a expansão, por isto não se observou o pico do CA_2 nas composições 2C1S, 4C1S e 6C1S.

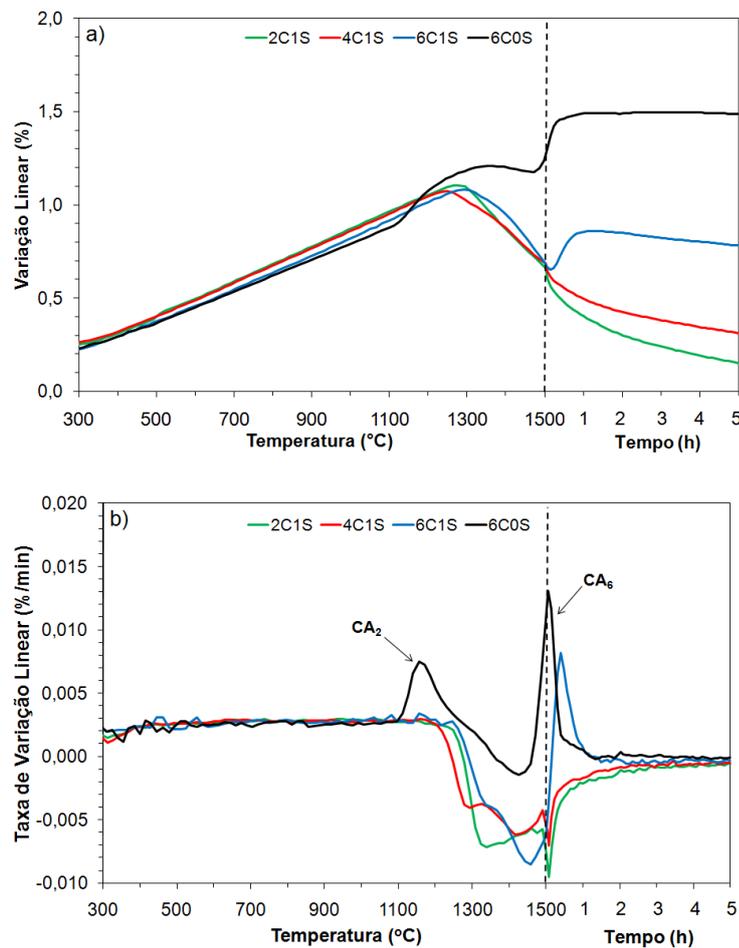


Figura 4.44 Expansão térmica (a) e taxa de variação dimensional (b) em função da temperatura e tempo para os concretos contendo 2-6%-p de CAC e 1%-p de microssílica (2C1S, 4C1S e 6C1S) e 6%-p de CAC e sem microssílica (6C0S).

Para a quantidade de microssílica utilizada neste estudo (1%-p), a retração por sinterização superou a expansão devido à formação de CA_2 e CA_6 nas composições 2C1S e 4C1S, por isto observou-se um vale no lugar do pico de CA_6 . A presença de SiO_2 também modifica a morfologia e a distribuição dos cristais de CA_6 . O crescimento dos cristais de CA_6 normalmente é equiaxial e ocorre preferencialmente nas bordas dos agregados de alumina, enquanto na

presença de SiO_2 , a formação de fase líquida permite maior mobilidade e favorece a cristalização de CA_6 na forma de agulhas, tanto na matriz quanto nas bordas dos agregados [21,98].

Concretos refratários com expansão elevada não são desejáveis, pois favorecem a formação de trincas ou até o lascamento durante o uso nos equipamentos industriais. Neste sentido, a adição de microssílica é uma forma apropriada de controlar a expansão associada à formação de CA_2 , MgAl_2O_4 e CA_6 [21], tal que estas fases auxiliem o fechamento de microtrincas nas interfaces agregado-matriz [51].

As medidas de módulo elástico foram realizadas até 1400°C (Figura 4.41), entretanto, os resultados de expansão indicaram claramente que outras transformações ocorreram acima desta temperatura (Figura 4.44). Durante a queima até 1500°C ocorreu a formação de uma quantidade maior de CA_6 e uma retração acentuada, como consequência da fase líquida. Por isto, avaliou-se a porosidade e a composição de fases destes materiais após a queima.

A porosidade aparente foi avaliada após a secagem a 110°C por 24h e queima em diferentes temperaturas (800°C , 1000°C , 1200°C e 1500°C) utilizando-se patamar de 5h (Figura 4.45a). De forma geral, quando se aumenta o teor de CAC, espera-se maiores valores de E (Figura 4.41) e uma redução da porosidade. Por isto, foram observados menores valores de porosidade para as composições 6C1S e 4C1S em comparação a amostra 2C1S a 110°C (Figura 4.45a). Como a microssílica auxilia no empacotamento das partículas, o concreto 6C0S apresentou o maior valor de porosidade a 110°C .

De 110 a 650°C observou-se um aumento da porosidade devido à decomposição dos hidratos de CAC (Figura 4.45a), também verificada pela diminuição dos valores de E (Figura 4.41b). Por outro lado, em temperaturas mais elevadas, observou-se um ganho de rigidez dos concretos (Figura 4.41) enquanto a porosidade das amostras com (2C1S, 4C1S e 6C1S) e sem microssílica (6C0S) aumentou continuamente até 1200°C e 1500°C , respectivamente (Figura 4.45a). É importante observar que diferente das medidas de E, a porosidade é avaliada após o resfriamento da amostra

queimada utilizando-se um patamar de 5h. Mesmo assim, este comportamento indicou que o efeito da formação de CA_2 e CA_6 nos valores de E foi mais pronunciado que o aumento de porosidade.

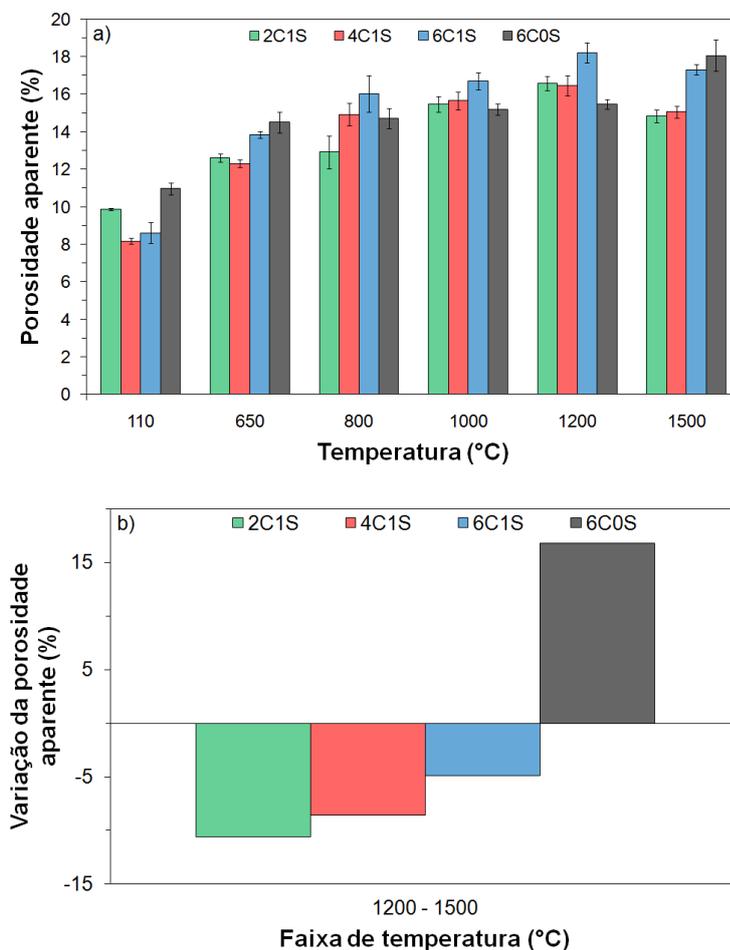


Figura 4.45 Porosidade aparente (a) e variação percentual da porosidade (b) em função da temperatura de queima para os concretos contendo 2-6%-p de CAC e 1%-p de microssílica (2C1S, 4C1S e 6C1S) e 6%-p de CAC e sem microssílica (6C0S). As amostras foram queimadas e mantidas na temperatura avaliada por 5h.

Entre 1200°C e 1500°C observou-se uma redução da porosidade para as composições 2C1S, 4C1S e 6C1S devido à formação de fase líquida. Este comportamento é mais evidente nos resultados de variação percentual da porosidade apresentados na Figura 4.45b. O concreto 6C0S apresentou

valores positivos para a variação percentual da porosidade enquanto os materiais contendo microssílica indicaram valores negativos, possivelmente devido à retração por sinterização (Figura 4.45b).

Para evidenciar as transformações indicadas anteriormente e a evolução da composição de fases, ou seja, as reações entre os componentes da fração fina dos concretos, as matrizes das composições (partículas < 100 μm ; Tabela 4.3) 6C0S e 6C1S foram preparadas e avaliadas após a secagem (110°C) e queima em diferentes temperaturas (800°C, 1000°C, 1200°C e 1500°C) utilizando-se um patamar de 5h. Os resultados de difração de raios X são apresentados na Figura 4.46.

As principais fases verificadas no concreto 6C0S após a secagem a 110°C por 24h foram: Al_2O_3 , C_3AH_6 e AH_3 (Figura 4.46a). No caso da composição contendo microssílica, foi também observado picos de baixa intensidade associados à fase $\text{C}_3\text{AS}_2\text{H}_2$. A hidratação dos aluminatos de cálcio na presença de sílica amorfa entre 40°C e 90°C normalmente resulta na formação de fases cristalinas do tipo $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$ e CASH, que consiste basicamente de um gel polimérico e amorfo [99,100]. Por isto, a fase CASH não foi verificada nos difratogramas de raios X (Figura 4.46a). Com o aumento da temperatura, ocorreu a decomposição das fases hidratadas, resultando principalmente na formação de C_{12}A_7 (Figura 4.46b).

Tabela 4.3 Composição da matriz (partículas <100 μm) dos concretos 6C0S e 6C1S.

Matérias-primas	% -p	
	6C0S	6C1S
Alumina reativa (CL370)	36,8	35
Cimento de aluminato de cálcio (Secar 71)	31,6	30
Alumina tabular (d < 45 μm)	31,6	30
Microssílica (971U)	0	5

A 1000°C, já se observou a cristalização de CA e CA_2 na matriz dos dois concretos e, a composição 6C1S apresentou picos de baixa intensidade

associados à guelenita (C_2AS) (Figura 4.46). As fases $C_{12}A_7$ e CA foram totalmente consumidas e, a $1200^\circ C$, os difratogramas indicaram apenas o aluminato de cálcio CA_2 (Figura 4.46d). O aumento da temperatura de queima resultou em picos de C_2AS mais intensos, indicando uma quantidade maior desta fase (Figura 4.46e). Ao mesmo tempo, a maior parte da alumina e do CA_2 foram consumidas na formação de CA_6 , que se tornou o principal componente da matriz após a queima a $1500^\circ C$ (Figura 4.46e).

De forma geral, os resultados da composição de fases da matriz (Figura 4.46) confirmaram as conclusões apresentadas por meio das medidas de E (Figura 4.41). Pois, de $800^\circ C$ a $1000^\circ C$, a única diferença evidente entre as matrizes 6C1S e 6C0S foi a formação de C_2AS na amostra contendo SiO_2 (Figura 4.46b-c). E, no mesmo intervalo de temperatura, observou-se um aumento considerável do módulo elástico dos concretos contendo microssílica (Figura 4.41b). Estes resultados reforçam a idéia que este comportamento foi uma consequência da reação entre o cimento e SiO_2 , que em altas temperaturas promoveu a formação de líquido e, após o resfriamento, deu origem ao C_2AS .

Além disto, a literatura mostra que um estudo de um sistema ligante, composto por cimento de aluminato de cálcio e microssílica, utilizando-se difração de raios X durante o aquecimento indicou que, a partir de $800^\circ C$, a reação de estado sólido entre CA (amorfo) e SiO_2 levou à formação de C_2AS [101]. Baixos teores de SiO_2 resultaram também numa quantidade maior de guelenita, enquanto o aumento deste constituinte favoreceu a cristalização de outras fases, tais como cristobalita e anortita (CAS_2).

De acordo com Nonnet *et al.* [56], concretos aluminosos contendo 12,5 %-p de CAC e 1%-p de microssílica apresentaram um aumento da rigidez em temperaturas relativamente baixas devido à formação de líquido fora da condição de equilíbrio termodinâmico, que induziu a sinterização por fase líquida (de elevada viscosidade), normalmente observada em materiais contendo sílica. Foi verificada uma antecipação de $150^\circ C$ na temperatura inicial de aumento de E (de $1050^\circ C$ para $900^\circ C$) e, no resfriamento, o líquido resultou principalmente na cristalização de C_2AS [56]

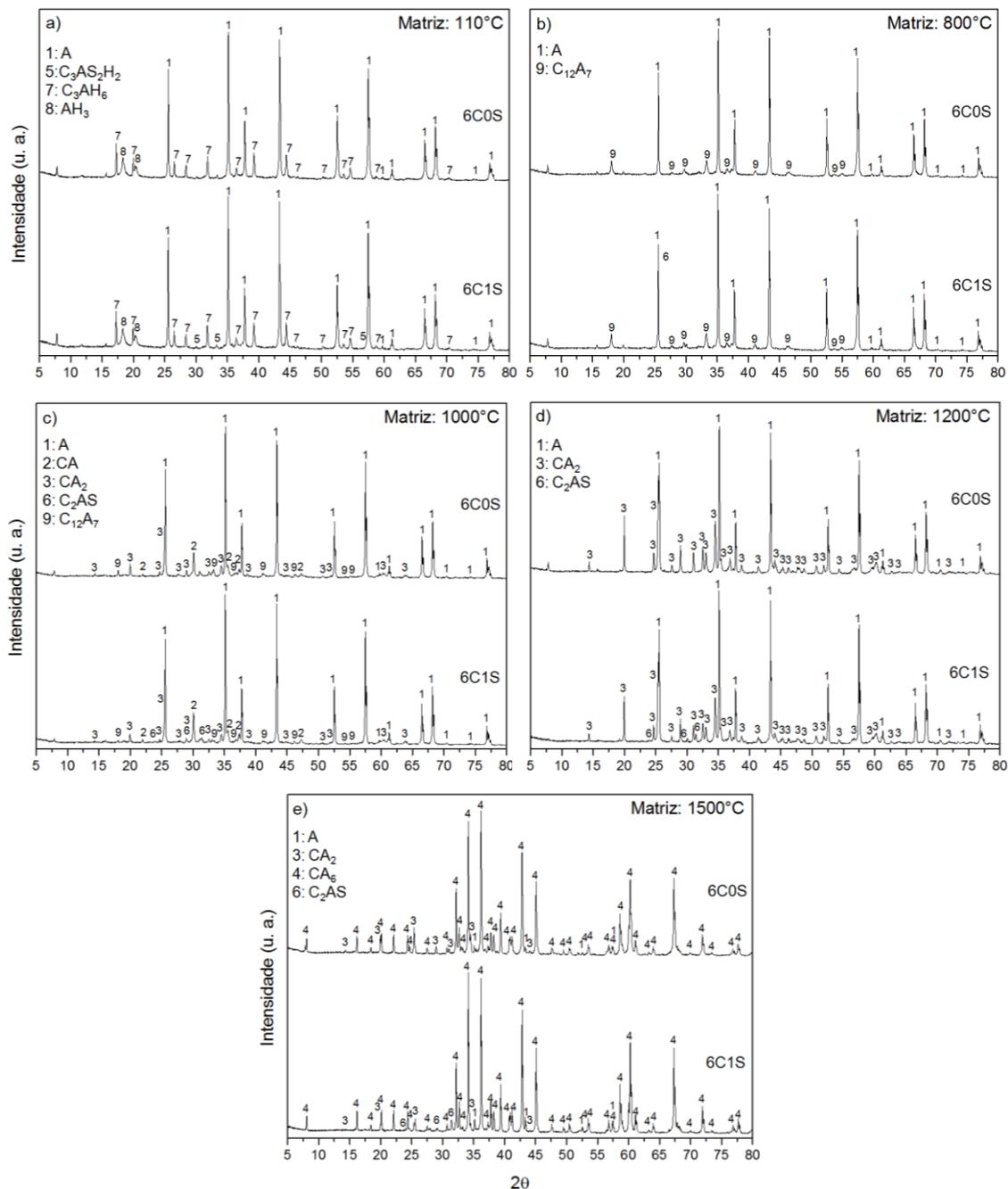


Figura 4.46 Difratomogramas de raios X da matriz dos concretos refratários 6C1S e 6C0S após secagem a 110°C (a) e queima em diferentes temperaturas (b-e) com patamar de 5h. Fases: (1) A; (2) CA; (3) CA_2 ; (4) CA_6 ; (5) $C_3AS_2H_2$; (6) C_2AS ; (7) C_3AH_6 ; (8) AH_3 e (9) $C_{12}A_7$ (onde A = Al_2O_3 ; C = CaO; S = SiO_2 e H = H_2O).

Por outro lado, os resultados apresentados na Figura 4.41b para concretos contendo ultra-baixo e baixo teor de CAC (2-6 %-p) e 1 %-p de microssílica, indicaram um aumento de E a partir de 800°C, ou seja, uma antecipação de 250°C (de 1050°C para 800°C) na temperatura inicial de aumento do módulo elástico. Esta temperatura é muito baixa para que ocorra a formação de líquido, mesmo quando consideramos o efeito de impurezas como Na_2O e Fe_2O_3 . Uma justificativa mais provável é a reação de estado sólido entre SiO_2 , CaO e Al_2O_3 da matriz resultando na formação de C_2AS . A formação de líquido também deve ocorrer, mas apenas acima de 1000°C [11].

Um resumo das diferenças entre as composições avaliadas para os sistemas Al_2O_3 - CaO e Al_2O_3 - CaO - SiO_2 pode ser visualizada por meio da variação percentual de E para os concretos 6C1S e 6C0S (Figura 4.47). Em temperaturas baixas os concretos apresentaram um comportamento idêntico (região I, Figura 4.47). Em temperaturas mais elevadas a adição de microssílica resultou em três alterações consideráveis (região II, Figura 4.47): i) aumento de E em temperaturas relativamente baixas (>800°C); ii) a formação de líquido e redução de E (>1200°C) e iii) aumento mais pronunciado de E durante o resfriamento devido ao enrijecimento da fase líquida.

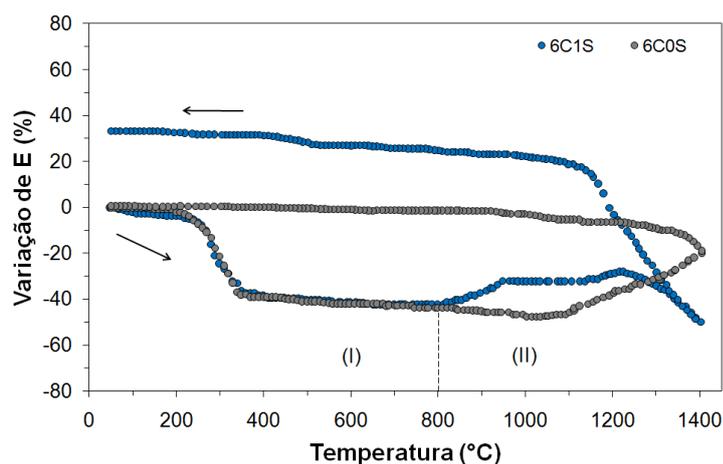


Figura 4.47 Variação percentual do módulo elástico em função da temperatura para concretos 6C1S e 6C0S.

4.2.2 Concretos ligados por CAC e contendo fontes distintas de MgO

Devido ao seu elevado ponto de fusão (2800°C) e sua boa resistência ao ataque por escórias básicas, o óxido de magnésio é uma das principais matérias-primas para produção de refratários do setor siderúrgico. Em concretos refratários do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, a reação da magnésia com a alumina (à partir de 1000°C) resulta na formação de espinélio *in situ*, que possui maior resistência à penetração por escórias que as composições equivalentes contendo espinélio pré-formado [14].

Em relação às fontes de magnésia, partículas mais grosseiras apresentam menor reatividade, o que retarda sua reação com a alumina para formar o MgAl_2O_4 [19]. Por outro lado, magnésias com maior área superficial específica favorecem a formação de uma quantidade superior de espinélio e a redução da temperatura de início de reação entre o MgO e Al_2O_3 [78,79].

A adição de microssílica aos concretos refratários favorece o empacotamento das partículas [85] e, sua reação com CaO e Al_2O_3 resulta na formação de líquido que auxilia a acomodação da expansão em temperaturas elevadas [21], mas pode comprometer as propriedades termomecânicas dos concretos [11]. Uma alternativa para contornar este problema seria a utilização de MgO como ligante hidráulico substituindo o cimento. Neste caso, a hidratação da magnésia deve ser controlada de forma que a precipitação de brucita promova o fortalecimento dos concretos.

Considerando-se a tendência crescente do uso de concretos espinelizados *in situ*, devido ao menor custo em relação ao espinélio pré-formado e sua maior resistência à corrosão, avaliou-se o comportamento de concretos aluminosos contendo fontes de magnésia distintas (SM e MC). Para o SM, foram apresentados os resultados das formulações contendo 0, 2, 4 ou 6 %-p de CAC, enquanto para a MC, devido ao trincamento excessivo das amostras contendo 2 e 4 %-p de CAC após o primeiro ciclo térmico de medidas do módulo elástico, foram apresentados apenas os resultados das composições contendo 0 e 6%-p de CAC.

Os resultados de E em função da temperatura para os concretos contendo de 2 - 6 %-p de cimento de aluminato de cálcio (2C1S, 4C1S ou 6C1S) e sínter de magnésia (SM) são apresentados na Figura 4.48a. Durante o estágio inicial de aquecimento (50°C - 400°C), observou-se uma redução considerável dos valores de E (região I, Figura 4.48a) devido a decomposição das fases hidratadas do cimento (principalmente dos hidratos C_3AH_6 e AH_3) e $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que normalmente acarretam aumento da porosidade e redução da rigidez [59,60]. A queda do módulo elástico foi mais pronunciada para os materiais com maior teor de CAC.

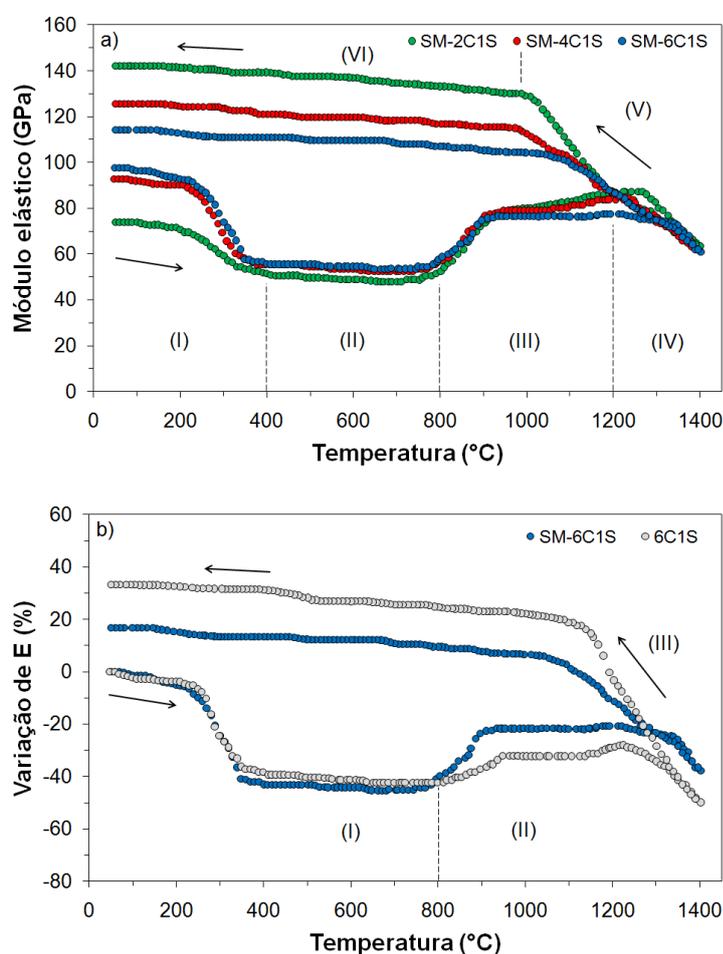


Figura 4.48 Módulo elástico (a) e variação percentual de E (b) em função da temperatura. (a) concretos contendo SM e 2-6%-p de CAC (2C1S, 4C1S e 6C1S); e (b) 6%-p de CAC com ou sem SM (SM-6C1S e 6C1S). Os números I a VI indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados.

As composições SM-2C1S, SM-4C1S e SM-6C1S indicaram uma leve queda nos valores de E entre 400°C e 800°C (região II, Figura 4.48a) devido ao efeito da temperatura. No entanto, as principais transformações microestruturais nestes materiais ocorreram acima de 800°C (região III, Figura 4.48a). Como discutido para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$, o aumento de E em temperaturas relativamente baixas ($T > 800^\circ\text{C}$) foi associado principalmente a reação de estado sólido entre CaO, Al_2O_3 e SiO_2 , pois a formação de fase líquida deve ter ocorrido somente em $T > 1000^\circ\text{C}$ (região III, Figura 4.48a). Acima de 1000°C, a formação de CA_2 , MgAl_2O_4 e CA_6 também contribuem para o aumento do módulo elástico dos concretos [59,60].

Apesar do aumento de E observado nos concretos do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-SiO}_2$ em $T > 800^\circ\text{C}$, reações entre a sílica e os demais óxidos resultaram na formação de líquido, que acarretou uma diminuição significativa da rigidez em temperaturas maiores que 1200°C (região IV, Figura 4.48a). O efeito do CaO na formação do líquido pode ser claramente identificado, pois a queda de E iniciou-se em temperaturas mais elevadas para as composições contendo menor teor de CAC. Este comportamento deve estar associado à reação entre CaO (proveniente do cimento), Al_2O_3 e SiO_2 , resultando na formação de fases com menor ponto de fusão [tais como: anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e guelenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)], que deterioram as propriedades termomecânicas dos refratários [11]. Por outro lado, acima de 1300°C deve ocorrer à formação de CA_6 , que também pode contribuir para o aumento dos valores de E [59], quando a expansão é adequadamente acomodada. Entretanto, o efeito negativo da fase líquida, ocasionando o amolecimento da estrutura das amostras foi mais pronunciado.

Durante o resfriamento observou-se um comportamento semelhante para todos os concretos (Figura 4.48a). De 1400°C a ~1000°C ocorreu um aumento acentuado da rigidez, que deve estar associado à maior viscosidade da fase líquida (região V, Figura 4.48a). Enquanto abaixo de 1000°C observou-se pequenas mudanças nos valores de E devido ao efeito da temperatura (região VI, Figura 4.48a), por causa da menor quantidade de fases expansivas

(CA₂ e CA₆) e porosidade, as amostras com menor teor de CAC apresentaram os maiores valores de módulo elástico ao final do teste.

Para evidenciar o efeito do MgO na rigidez dos refratários, os resultados da variação percentual de E para as composições SM-6C1S e 6C1S (avaliada no capítulo anterior) são apresentados na Figura 4.48b. Em relação a amostra sem MgO (6C1S), três diferenças foram indicadas no concreto SM-6C1S (Figura 4.48b): (região I) redução do módulo elástico ligeiramente mais pronunciada como consequência da decomposição do Mg(OH)₂; (região II) maior aumento dos valores de E acima de 800°C devido à contribuição da formação de espinélio; e (região III) menores valores de E durante o resfriamento, possivelmente associados à maior porosidade.

Durante as etapas do processamento a reação entre MgO e H₂O (livre) resulta na formação de Mg(OH)₂, que também se decompõe próximo a 400°C. No entanto, a competição entre o CAC e MgO pela água disponível no meio diminuiu consideravelmente a quantidade de brucita gerada. Por isto, o efeito da formação e decomposição do Mg(OH)₂ é menos pronunciado em concretos contendo CAC.

A curva de evolução do módulo elástico em função da temperatura para a composição MC-6C1S é apresentada na Figura 4.49. Como consequência do maior teor de água utilizado na etapa de mistura, observou-se valores de E inferiores aos obtidos para o concreto SM-6C1S (Figura 4.48a), mas o comportamento foi muito semelhante. Nas regiões I a VI ocorreram as mesmas transformações descritas anteriormente (Figura 4.49).

No caso dos concretos sem cimento uma quantidade muito superior de brucita é formada, possibilitando uma análise isolada de sua decomposição. Como indicado na Figura 4.50 (região I), não ocorreu a redução dos valores de E até ~370°C. Por outro lado, a decomposição do hidróxido de magnésio acarretou uma diminuição significativa de E (região II, Figura 4.50), que se estendeu aproximadamente até 1000°C. Como esta reação inicia-se acima de 350°C e normalmente já estaria finalizada acima de 600°C [4,57], a decomposição de brucita também deve ter ocasionado a formação de

microtrincas, resultando numa diminuição adicional dos valores de E, aliado ao efeito da temperatura.

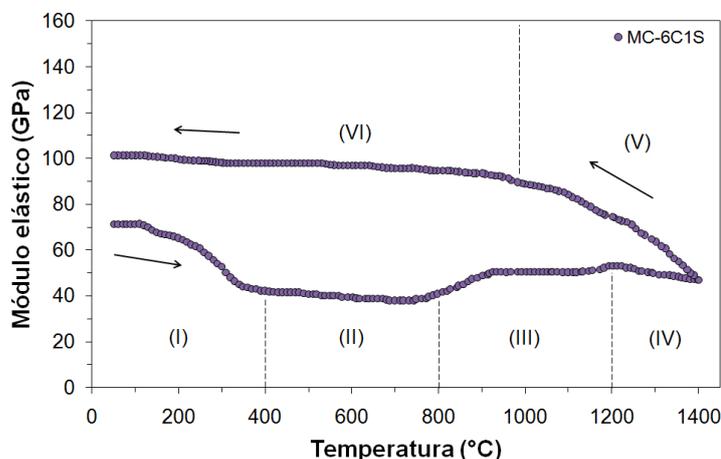


Figura 4.49 Módulo elástico em função da temperatura para concretos contendo MC e 6%-p de CAC (6C1S). Os números I a VI indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados.

Para as composições SM-0C1S e MC-0C1S, o aumento dos valores de E como consequência da sinterização e formação de ligações cerâmicas só foi observado acima de 1000°C (região III, Figura 4.50). O módulo elástico aumentou até 1400°C, o que deve estar associado principalmente a reação de espinelização, formação de fases contendo SiO_2 e a sinterização por fase líquida. Durante o resfriamento, o aumento da viscosidade do líquido resultou em ganho significativo de rigidez, enquanto abaixo de 1000°C observou-se pequenas alterações no módulo elástico (região IV e V, Figura 4.50).

No segundo ciclo térmico de medidas de E, também foi observado um comportamento semelhante para todos os concretos (Figura 4.51). Até aproximadamente 1000°C, detectou-se apenas uma pequena diminuição do módulo elástico devido ao efeito da temperatura (região I, Figura 4.51). Mas, acima de 1000°C, ocorreu uma redução mais pronunciada de E, indicando a presença de uma de fase líquida (região II, Figura 4.51). A queda foi maior para as composições com menor teor de cimento.

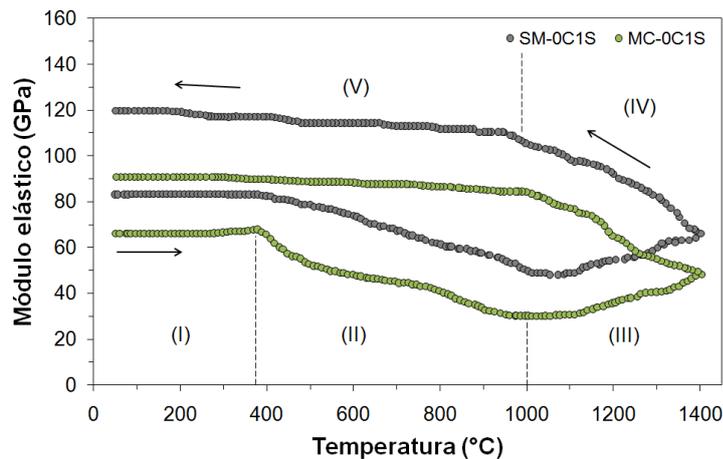


Figura 4.50 Módulo elástico em função da temperatura para concretos contendo: SM ou MC e sem cimento (0C1S). Os números I a V indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados.

De acordo com os difratogramas de raios X após os dois ciclos térmicos de medidas de E dos concretos, o MgO foi totalmente consumido na formação de $MgAl_2O_4$ (Figura 4.52). Para as composições contendo 4 ou 6%-p de CAC observou-se picos associados ao CA_2 , CA_6 e C_2AS , enquanto para a amostra SM-2C1S foram identificados picos de baixa intensidade apenas da fase CA_6 (Figura 4.52a-d). Nas composições sem cimento foi verificada apenas a formação de espinélio (Figura 4.52e-f).

Nenhum composto contendo sílica foi identificado nos difratogramas de raios X dos concretos contendo 0 %-p ou 2 %-p de CAC (Figura 4.52). No entanto, a sílica é um óxido formador de rede e sua interação com os outros óxidos, como sugerido anteriormente, deve ter resultado na formação de fase amorfa após o resfriamento. As medidas de E para o segundo ciclo térmico indicaram que mesmo para os concretos sem CAC parte da sílica deve ter contribuído para formação de líquido, que se solidificou gerando uma fase vítrea.

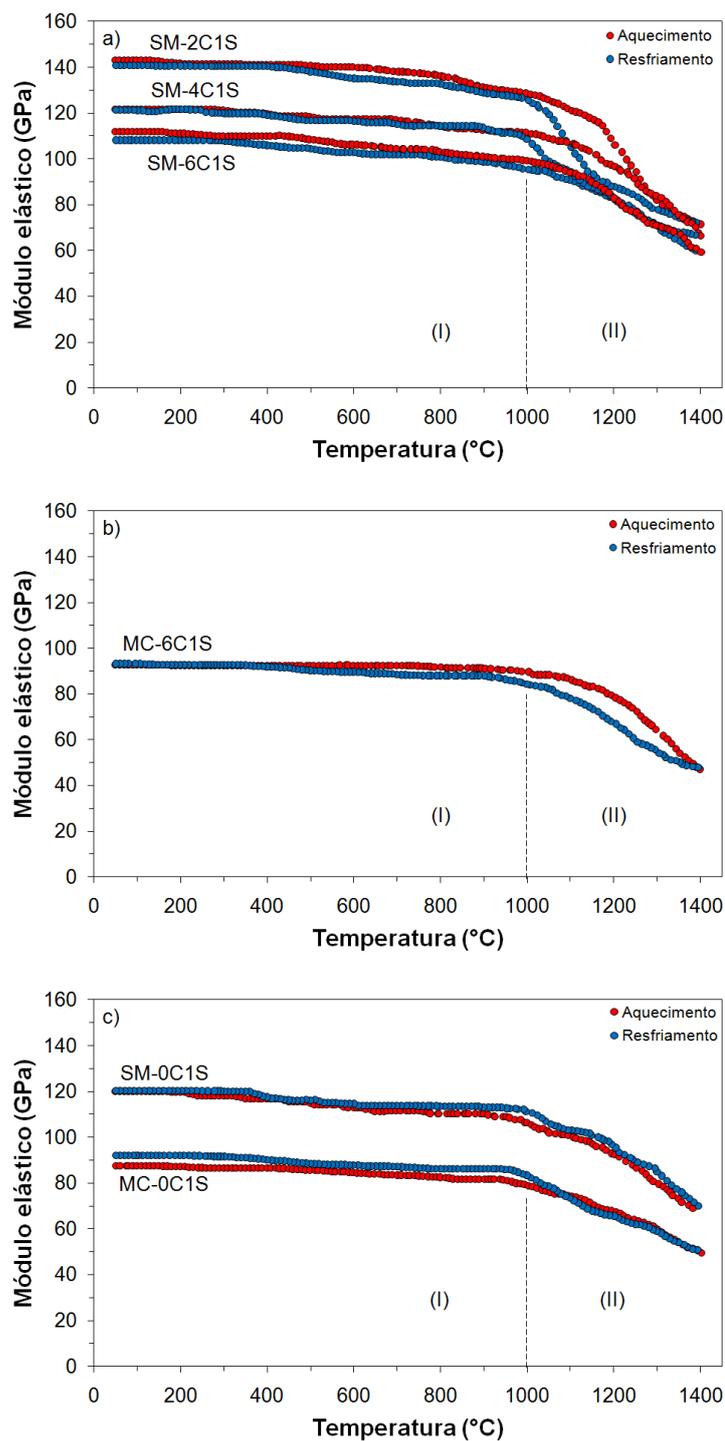


Figura 4.51 Segundo ciclo térmico de medidas do módulo elástico em função da temperatura para concretos contendo: (a) SM e 2-6%-p de CAC (2C1S, 4C1S e 6C1S); (b) MC e 6%-p de CAC (6C1S); (c) SM ou MC e sem CAC (0C1S). Os números I e II indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados.

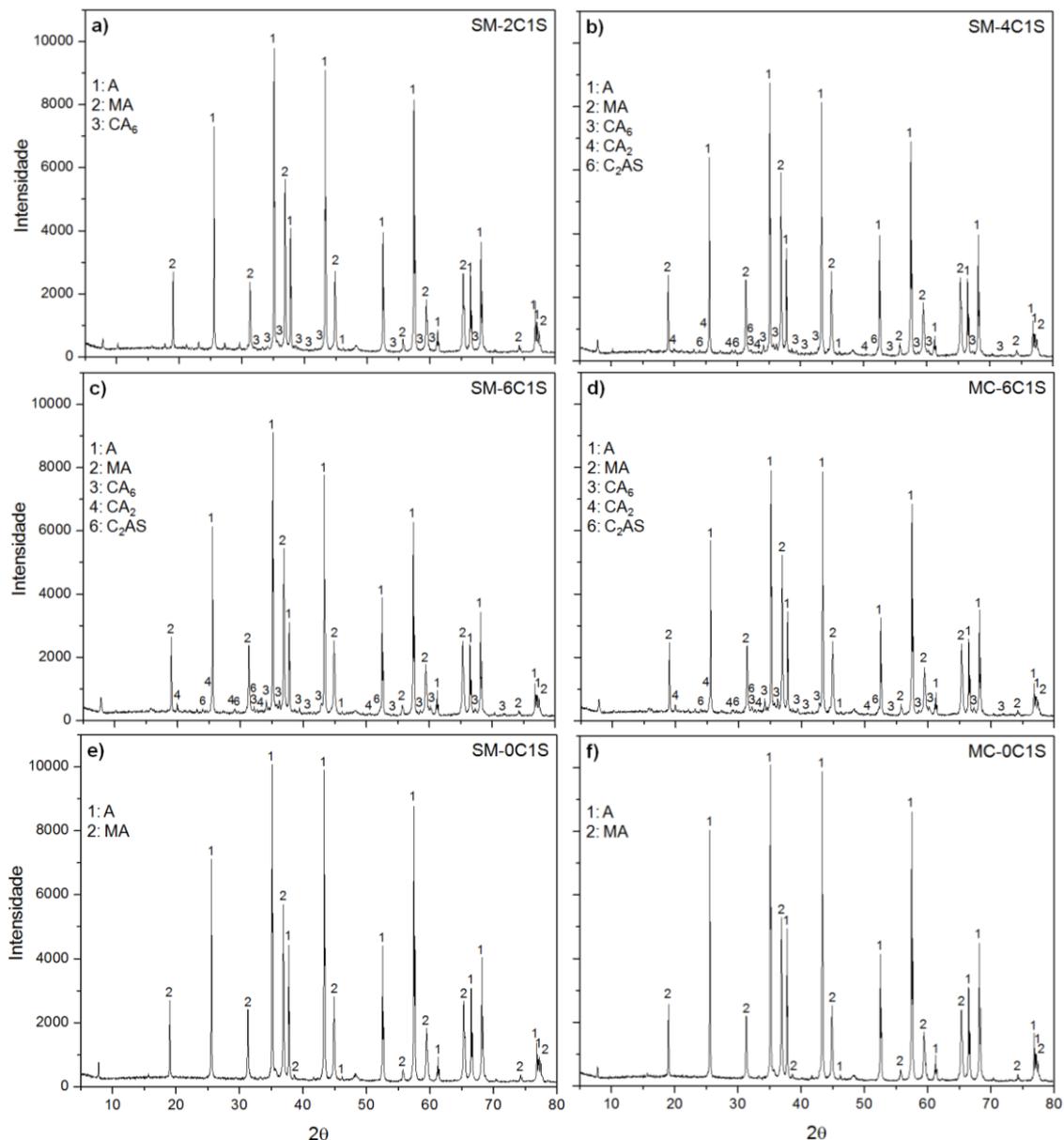
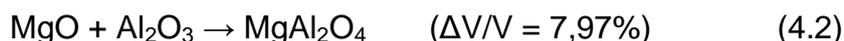


Figura 4.52 Difratomogramas de raios X após o segundo ciclo de medidas de E para concretos contendo (a-d) SM e 2-6%-p de CAC ou MC e 6%-p de CAC (2C1S, 4C1S e 6C1S); (e-f) SM ou MC e sem cimento (0C1S). Fases: (1) A; (2) MA; (3) CA_6 ; (4) CA_2 e (6) C_2AS (onde A = Al_2O_3 ; C = CaO; M = MgO e S = SiO_2).

O CA_2 , $MgAl_2O_4$ e CA_6 foram as principais fases formadas após os dois ciclos de medidas de E em temperaturas elevadas. A formação destas três fases apresenta caráter expansivo. Em concretos contendo microssílica, a competição entre SiO_2 e Al_2O_3 para reagir com o CaO acarreta uma redução na

quantidade de CA_2 [21]. Conseqüentemente, a formação de fase vítrea resulta numa maior acomodação da expansão associada ao CA_2 , $MgAl_2O_4$ e CA_6 .

Para a formação de espinélio, cálculos considerando a densidade teórica da magnésia ($\rho = 3,57 \text{ g/cm}^3$) e alumina ($\rho = 3,98 \text{ g/cm}^3$) indicam uma expansão volumétrica significativa:



Além disto, investigações sobre o mecanismo de formação do $MgAl_2O_4$ sugerem que a maior taxa de difusão dos íons Mg^{2+} durante a formação do espinélio resulta num acumulo de vacâncias e, conseqüentemente, na geração de porosidade [102]. Tal comportamento foi atribuído ao efeito de Kirkendall e também contribui para a expansão total do sistema. De acordo com este mecanismo, a formação de $MgAl_2O_4$ ocorre inicialmente na interface das partículas, mas consome uma porção maior da Al_2O_3 (Figura 4.53). À medida que o grão de espinélio cresce, observa-se uma variação volumétrica local (ΔX) e uma contribuição da porosidade pelo efeito Kirkendall (P).

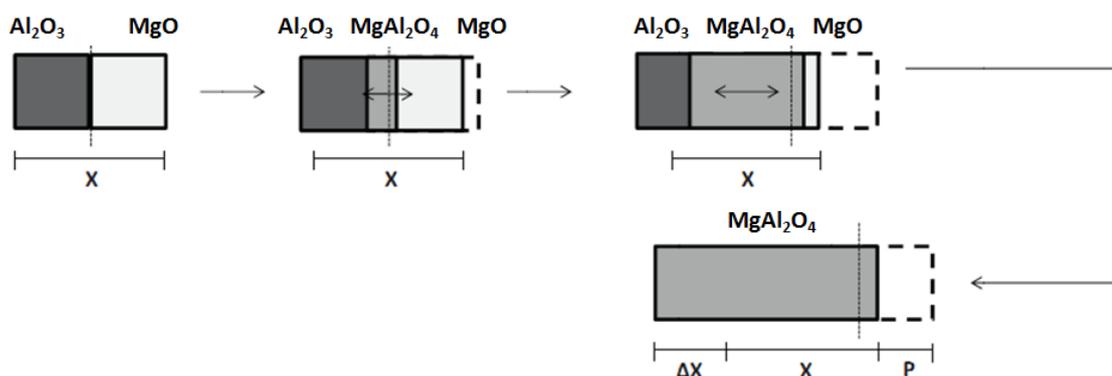


Figura 4.53 Processo de formação de espinélio e efeito de Kirkendall [102].

Considerando-se estes aspectos, avaliou-se a expansão linear *in situ* decorrente da formação de CA_2 , $MgAl_2O_4$ e CA_6 (Figura 4.54). Para os concretos contendo SM observou-se um aumento da expansão total com o aumento do teor de CAC (Figura 4.54a). Este comportamento ocorre devido a

formação de uma maior quantidade CA_6 [1]. Por outro lado, a curva de expansão para a composição MC-6C1S apresentou uma maior inflexão, tornando mais evidente as etapas de formação de espinélio e CA_6 , devido à maior reatividade do MgO. No caso dos concretos sem cimento, a única fase expansiva é o espinélio, por isto, a expansão total foi menor (Figura 4.54b). Neste caso, a adição de MC cáustica também resultou na diminuição significativa da expansão (Figura 4.54) e antecipação da formação de espinélio.

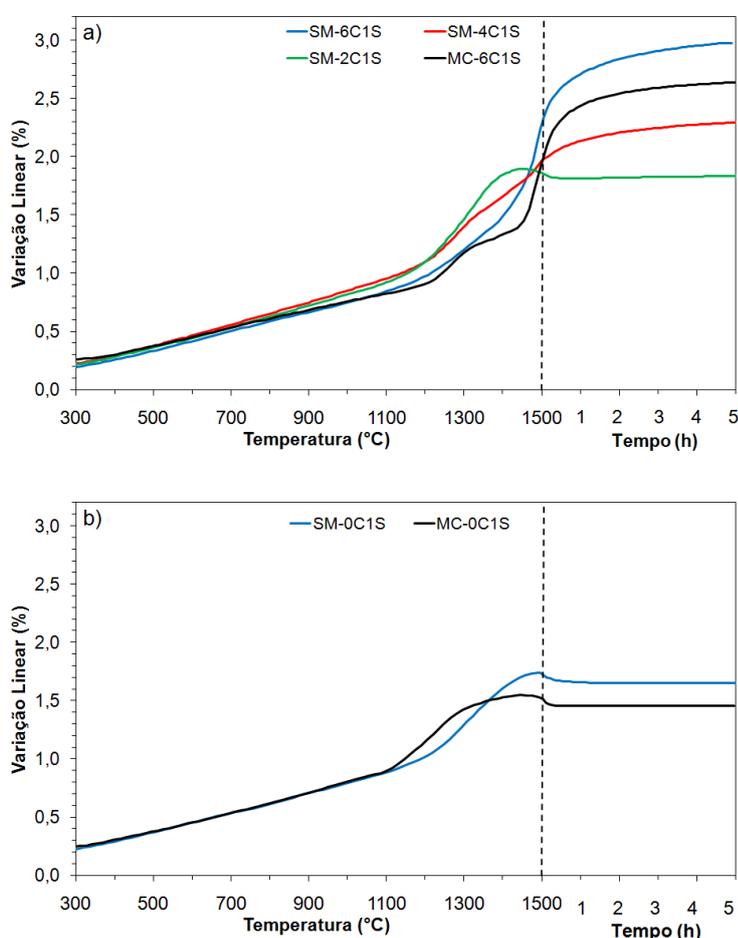


Figura 4.54 Expansão térmica linear em função da temperatura e tempo para concretos contendo: (a) SM e 2-6%-p de CAC ou MC e 6%-p de CAC (2C1S, 4C1S e 6C1S); (b) SM ou MC e sem CAC (0C1S).

Para compreender melhor estas reações e sua correlação com o módulo elástico, as derivadas das curvas de expansão são apresentadas na Figura

4.55. Dois picos distintos foram observados para os concretos contendo CAC (Figura 4.55a): o primeiro está associado à formação de $MgAl_2O_4$ e o segundo ao CA_6 [1]. Para pico de espinélio, observou-se um aumento de sua intensidade com a redução do teor de CAC, possivelmente devido à menor quantidade de fase vítrea e, portanto, menor acomodação da expansão. Por outro lado, para o pico de CA_6 , o comportamento é oposto, pois quanto menor o teor de CAC, menor é a expansão e a quantidade de CA_6 . Para composição SM-2C1S, a quantidade de CA_6 foi muito menor e a retração por sinterização mais pronunciada, por isto, observou-se um vale a $1500^\circ C$. E, comparando-se a composição SM-6C1S com a amostra MC-6C1S apresentou um aumento na taxa de expansão, indicando a aceleração da espinelização (Figura 4.55a).

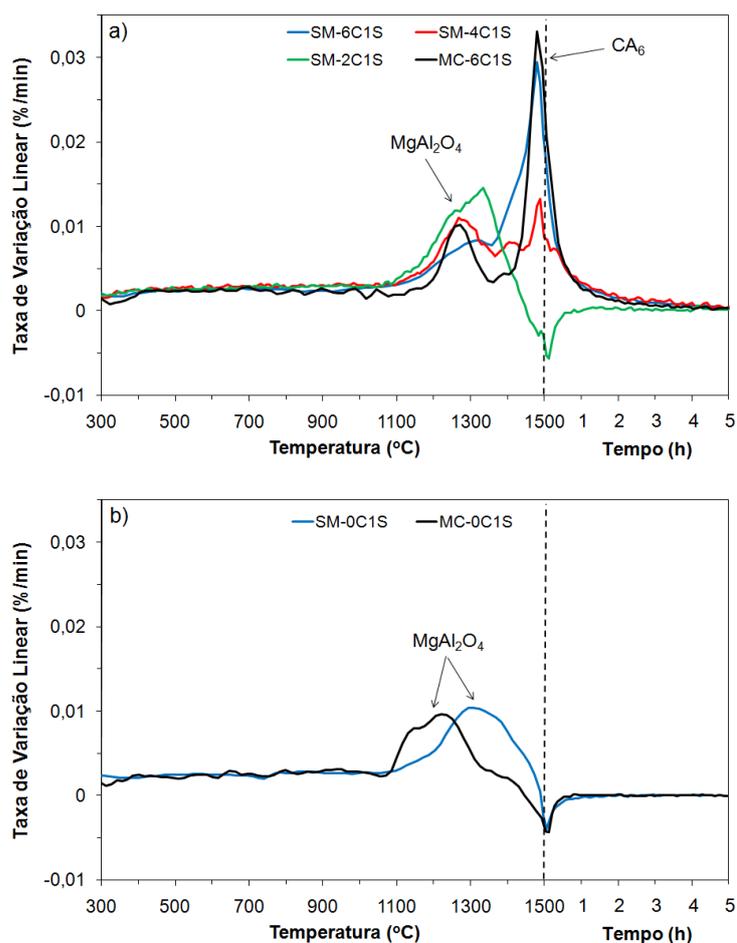


Figura 4.55 Taxa de variação dimensional em função da temperatura e tempo para concretos contendo: (a) SM e 2-6%-p de CAC ou MC e 6%-p de CAC (2C1S, 4C1S e 6C1S); (b) SM ou MC e sem CAC (0C1S).

O efeito da utilização de MC foi mais evidenciado nos concretos sem cimento (Figura 4.55b). Uma antecipação significativa do pico de expansão foi observada, demonstrando que a adição fontes mais reativas de MgO não só reduz a expansão mas acelera a espinelização. Os concretos sem CAC, também indicaram um vale próximo a 1500°C devido à retração por sinterização (Figura 4.55b).

Comparado com as composições contendo nano MgO ou misturas de nano Al₂O₃ e MgO avaliadas por Braulio *et al.* [103], a utilização de magnésia cáustica resultou numa expansão total superior (Figura 4.55). Entretanto, considerando-se o custo benefício, que é uma das principais exigências dos produtores de refratários, a utilização de magnésia cáustica torna-se uma alternativa viável.

Por outro lado, a utilização de magnésia cáustica ainda requer alguns cuidados. De acordo com as imagens da superfície das amostras apresentadas na Figura 4.56, trincas isoladas ou defeitos maiores foram identificados na superfície das amostras MC-6C1S e MC-0C1S, respectivamente. Este comportamento deve-se principalmente a elevada porosidade e aos valores mais baixos de E desta última composição.

Em comparação com as medidas de módulo elástico a quente, realizadas até 1400°C (Figura 4.49 e Figura 4.50), os resultados de expansão indicaram transformações em temperaturas mais elevadas (Figura 4.55). Acima de 1400°C, os concretos contendo 6 ou 4 %-p de CAC apresentaram uma expansão significativa, devido a formação de CA₆, enquanto nas amostras contendo 2%-p de CAC ou sem cimento observou-se uma retração associada à sinterização por fase líquida. Com o intuito de verificar todas as transformações microestruturais, a porosidade e a composição de fases dos concretos foram avaliadas após a secagem e queima em diferentes temperaturas utilizando-se um patamar de 5h.

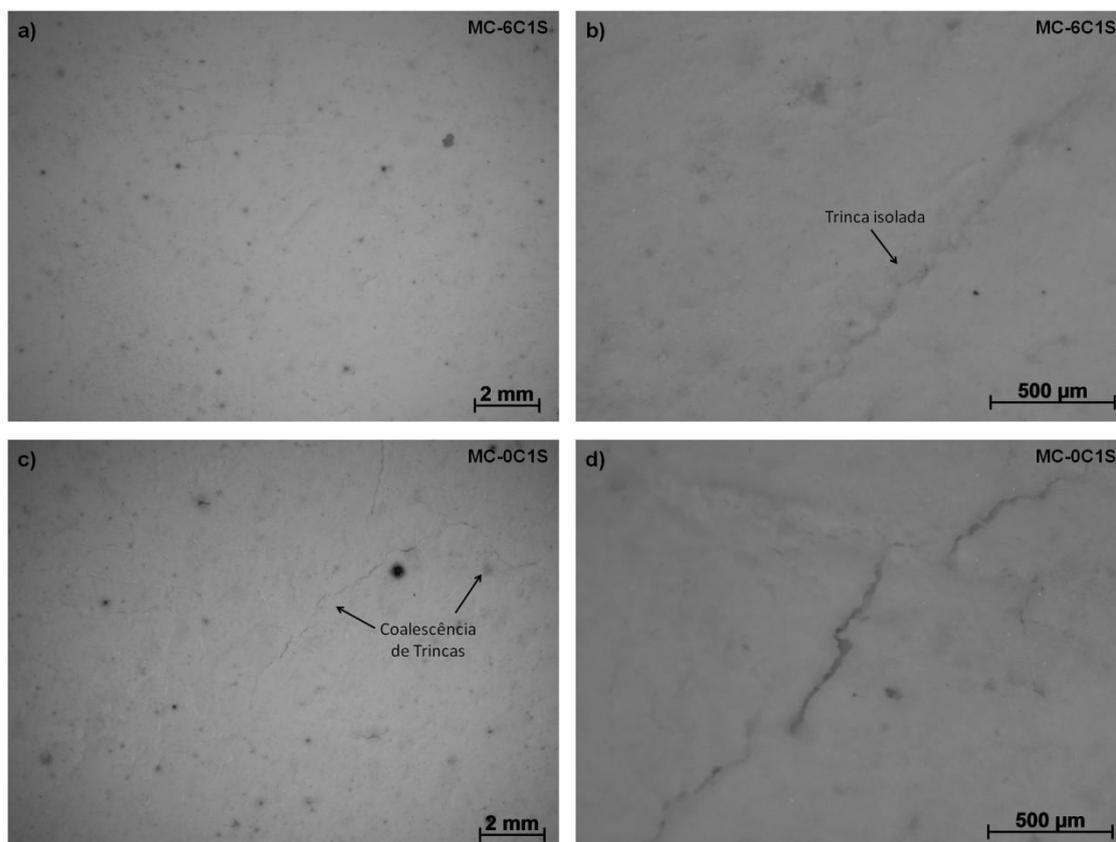


Figura 4.56 Imagens da superfície das amostras obtidas após o segundo ciclo do teste de módulo elástico a quente: (a-b) MC-6C1S e (c-d) MC-0C1S.

As transformações observadas no módulo elástico e nas curvas de expansão dos concretos foram acompanhadas por um aumento contínuo da porosidade (Figura 4.57a-b). Entre 110°C e 650°C, a decomposição dos hidratos de cimento e brucita resultaram em um aumento da porosidade, que foi acompanhado por uma diminuição de E (Figura 4.48). Por outro lado, em $T > 800^\circ\text{C}$, observou-se um aumento da porosidade ao mesmo tempo em que foi verificado um aumento da rigidez dos concretos (Figura 4.48). Isto explica o efeito predominante das ligações cerâmicas e fases formadas em relação à porosidade. Identificou-se também uma correlação clara entre os valores de porosidade e do módulo elástico após o primeiro ciclo térmico. Por exemplo, entre os materiais contendo SM e CAC, a composição SM-6C apresentou o maior valor de porosidade e o menor valor de E (Figura 4.48a e Figura 4.57a).

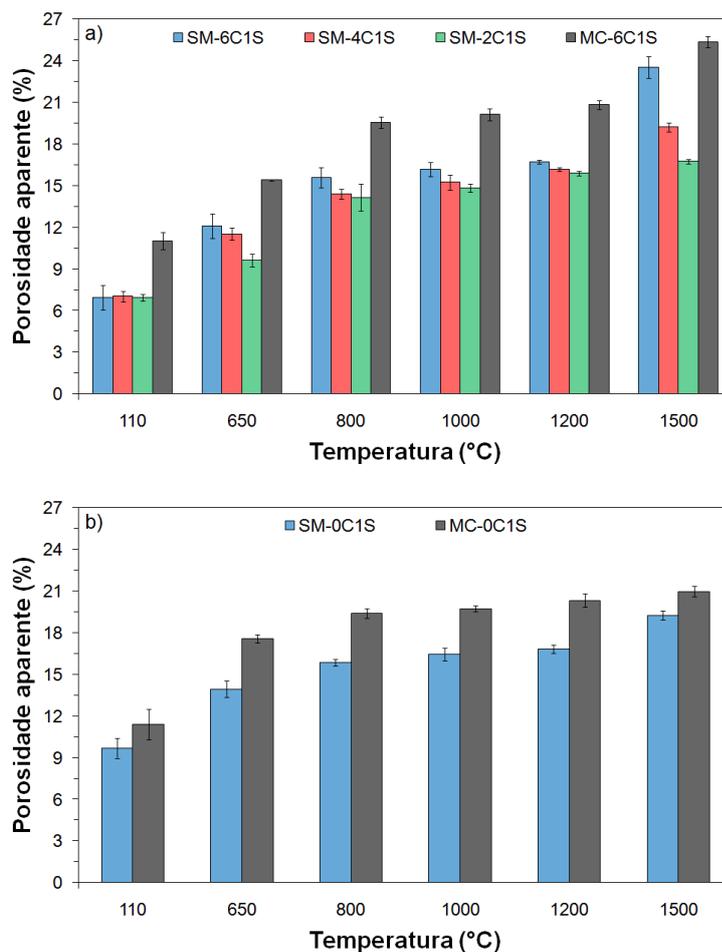


Figura 4.57 Porosidade aparente em função da temperatura de queima para concretos contendo: (a) SM e 2-6%-p de CAC ou MC e 6 %-p de CAC (2C1S, 4C1S e 6C1S); (b) SM ou MC e sem CAC (0C1S). As amostras foram queimadas e mantidas na temperatura avaliada por 5h.

Os concretos contendo MC apresentaram os maiores valores de porosidade (Figura 4.57), o que está associado principalmente ao teor de água utilizado no processamento e que induziu a formação de uma maior quantidade de brucita. Entretanto, em temperaturas elevadas, a utilização de fontes de MgO mais reativas favorecem a sinterização e devem apresentar um efeito positivo de redução da porosidade. Para enfatizar este comportamento, os resultados da variação percentual da porosidade são apresentados na Figura 4.58. As alterações mais significativas foram observadas no intervalo de 1200°C-1500°C, onde as composições contendo MC acarretaram uma

diminuição considerável da variação da porosidade em comparação às amostras contendo SM.

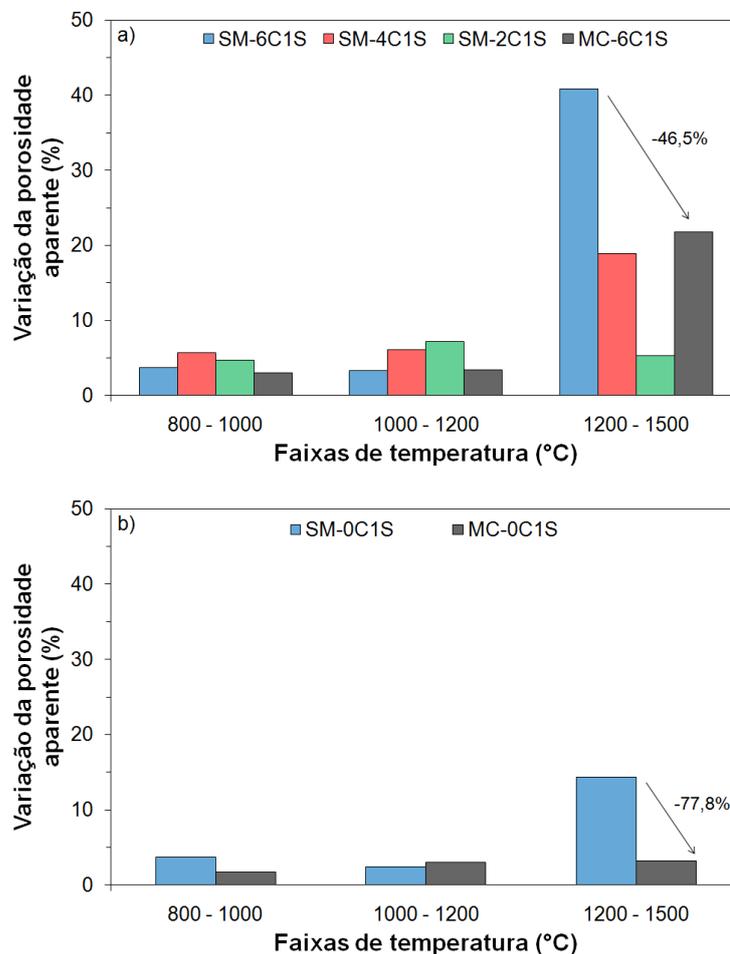


Figura 4.58 Variação da porosidade aparente em função de algumas faixas de temperatura de queima para concretos contendo: (a) SM e 2-6%-p de CAC ou MC e 6%-p de CAC (2C1S, 4C1S e 6C1S); (b) SM ou MC e sem CAC (0C1S).

A fim de compreender mais detalhadamente as transformações de fase, avaliou-se a matriz (partículas < 100 μm ; Tabela 4.4) de dois concretos após a secagem a 110°C e queima em diferentes temperaturas (800°C, 1000°C, 1200°C e 1500°C) utilizando-se patamar de 5h. Como o objetivo foi verificar as transformações nos dois sistemas estudados ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$), selecionou-se um contendo CAC (SM-6C1S) e outro sem cimento (SM-0C1S). Como a fonte de magnésia não deve afetar consideravelmente a

composição de fases, utilizou-se apenas o sínter de magnésia, mais comumente empregado em concretos refratários. Os resultados são apresentados na Figura 4.59 a Figura 4.63.

Tabela 4.4 Composição da matriz (partículas <100 µm) dos concretos SM-6C1S e SM-0C1S.

Matérias-primas	% -p	
	SM-6C1S	SM-0C1S
Alumina reativa (CL370)	35	35
Cimento de aluminato de cálcio (Secar 71)	30	0
Sínter de magnésia (SM)	30	30
Alumina tabular (d < 45 µm)	0	30
Microssílica (971U)	5	5

Nos concretos SM-6C1S, a hidratação do cimento de aluminato de cálcio é a principal reação que ocorre na matriz durante as etapas de cura (50°C) e secagem (110°C/24h). Os resultados após a secagem a 110°C indicaram a presença dos hidratos mais estáveis, C_3AH_6 e AH_3 e picos de baixa intensidade associados à fase $C_3AS_2H_2$ (Figura 4.59a). Como apresentado no capítulo anterior, a hidratação do cimento na presença de sílica amorfa pode resultar na formação de fases do tipo $Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$ ou CASH [99,100]. Como o SM possui menor reatividade, a quantidade de brucita formada foi abaixo do nível de detecção do equipamento. A decomposição dos hidratos do cimento resultou na formação de $C_{12}A_7$ e no aumento da intensidade dos picos de A, e a partir de 800°C a reação entre estas fases levou a cristalização de CA (Figura 4.59b). A 1000°C foi detectada a formação de CA_2 , $MgAl_2O_4$ e picos de baixa intensidade devido ao C_2AS (Figura 4.59c). A presença de espinélio em temperaturas relativamente baixas deve estar associada ao teor mais elevado de microssílica na matriz (5%-p; Tabela 4.4), pois este aditivo normalmente aumenta a força motriz para espinelização [21]. Para queima em temperaturas mais elevadas, ocorreu um aumento significativo da intensidade dos picos de espinélio enquanto a formação de CA_6 não foi observada, pois a matriz (Tabela

4.4) avaliada apresentava uma quantidade reduzida de alumina (Figura 4.59d-e). Neste caso, observou-se a cristalização do $C_{12}A_7$.

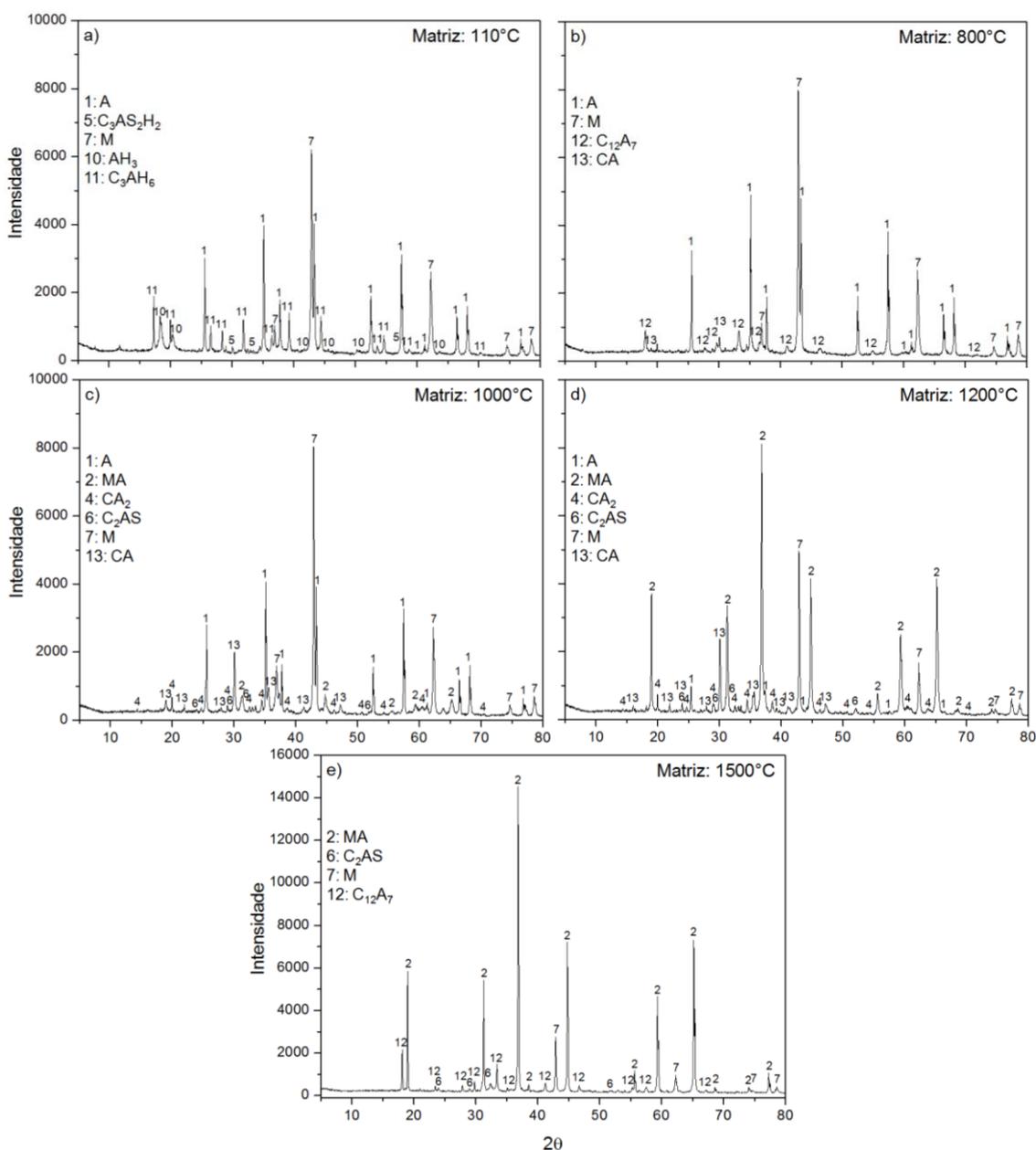


Figura 4.59 Difratogramas de raios X da matriz do concreto SM-6C1S após secagem a 110°C (a) e queima em diferentes temperaturas (b-e) com patamar de 5h. Fases: (1) A; (2) MA; (4) CA_2 ; (5) $C_3AS_2H_2$; (6) C_2AS ; (7) M; (10) AH_3 ; (11) C_3AH_6 ; (12) $C_{12}A_7$ e (13) CA (onde A = Al_2O_3 ; C=CaO; M = MgO, S = SiO_2 e H = H_2O).

A formação de $C_{12}A_7$ após a queima a 1500°C só pode ter ocorrido durante o resfriamento, pois esta fase funde a 1413°C . Algumas considerações podem auxiliar a compreensão deste comportamento atípico: 1º) um mol de $MgAl_2O_4$ estequiométrico é constituído aproximadamente de 28,3 %-p de MgO e 71,7 %-p de Al_2O_3 , por isto, a quantidade de alumina presente na matriz avaliada (Tabela 4.4) foi insuficiente para consumir toda magnésia (Figura 4.59e); 2º) cálculos de energia livre de Gibbs indicaram que, em relação a formação de CA_2 e CA_6 , a formação de espinélio é mais favorável em todo intervalo de temperatura avaliado ($T < 1500^\circ\text{C}$; Figura 4.60). A reação de formação de CA a partir do $C_{12}A_7$ e A não foi considerada porque a fase $C_{12}A_7$ é metaestável e os cálculos consideram o equilíbrio termodinâmico. 3º) a medida que a alumina foi consumida na formação de $MgAl_2O_4$, a composição tornou-se mais rica em CaO , possibilitando a cristalização de fases como o $C_{12}A_7$ (Figura 4.61).

Os resultados da composição de fases da matriz do concreto SM-6C1S confirmaram a maior parte das transformações sugeridas anteriormente na análise das medidas de E (Figura 4.48), como por exemplo, a formação de C_3AH_6 , AH_3 , $C_{12}A_7$, CA , C_2AS , CA_2 e $MgAl_2O_4$. No entanto, acima de 1200°C , a composição da matriz não descreveu completamente o comportamento do concreto, pois não foi verificada a formação de CA_6 .

Além disto, o desenvolvimento microestrutural no sistema Al_2O_3 - CaO - MgO - SiO_2 é muito mais complexo do que a literatura sugere [104]. Pequenas quantidades de impurezas, como Na_2O e Fe_2O_3 presentes na alumina, cimento, magnésia e microssílica, alteram significativamente o equilíbrio de fases e a temperatura inicial de formação de líquido.

De acordo com Sako *et al.* [104], a quantidade de líquido presente na microestrutura do concreto SM-6C a 1200°C é relativamente pequena e restrita a algumas regiões. Entretanto, acima de 1200°C , um líquido rico em sílica resulta na cristalização de fases como o Mg_2SiO_4 (M_2S), $CaMg_2Al_{16}O_{27}$ (CMA-I) e $Ca_2Mg_2Al_{28}O_{46}$ (CMA-II), que são parcialmente ou totalmente consumidas na formação de $MgAl_2O_4$ e CA_6 por meio de um mecanismo complexo. A 1500°C , as fases CMA-I, CMA-II e M_2S não foram mais detectadas e a sílica ficou

concentrada no líquido presente nos contornos de grão do espinélio [104]. Estas fases não foram verificadas nos difratogramas de raios X na Figura 4.59d-e porque são formadas apenas para $1200^{\circ}\text{C} < T < 1500^{\circ}\text{C}$.

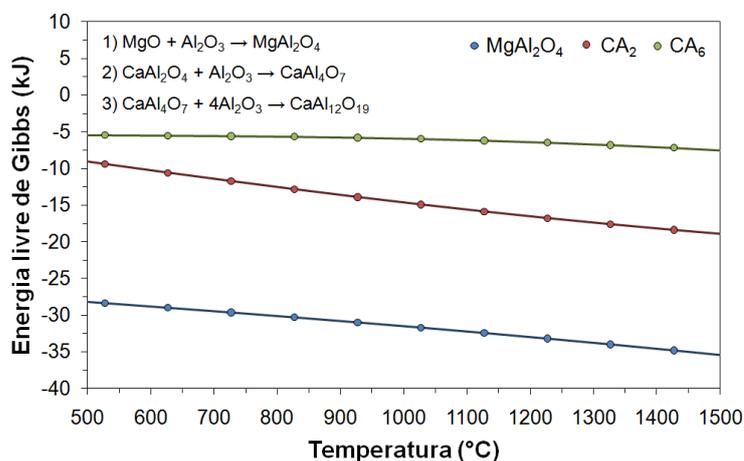


Figura 4.60 Energia livre de Gibbs para formação de MgAl_2O_4 , CA_2 (CaAl_4O_7) e CA_6 ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) em função da temperatura considerando-se as reações indicadas na figura (1 a 3). Calculado utilizando-se o software FactSage TM.

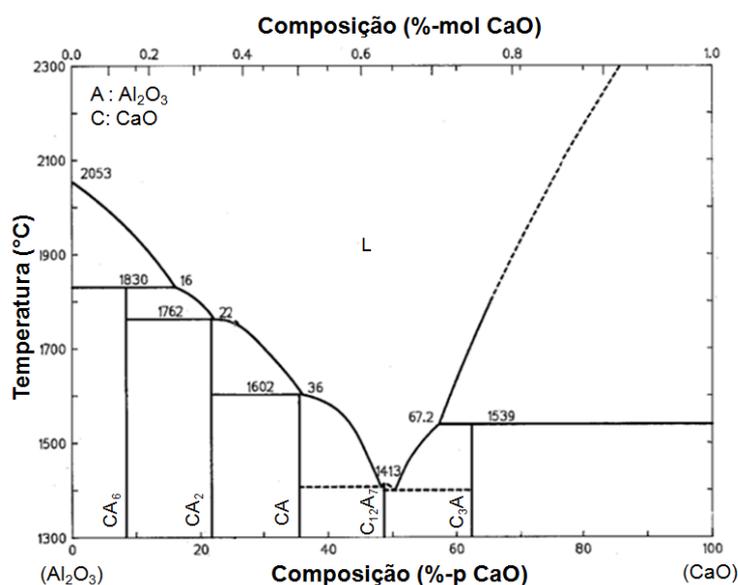


Figura 4.61 Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema Al_2O_3 -CaO [105].

Um exemplo do efeito das impurezas pode ser observado por meio da curva de variação percentual de E para os concretos contendo 6%-p de CAC

(Figura 4.62a). A troca do sinter de magnésia pela magnésia cáustica, que contém teores mais elevados de Fe_2O_3 e SiO_2 , resultou em um maior aumento percentual de E durante o resfriamento, possivelmente associado à formação de uma maior quantidade de líquido em temperaturas elevadas.

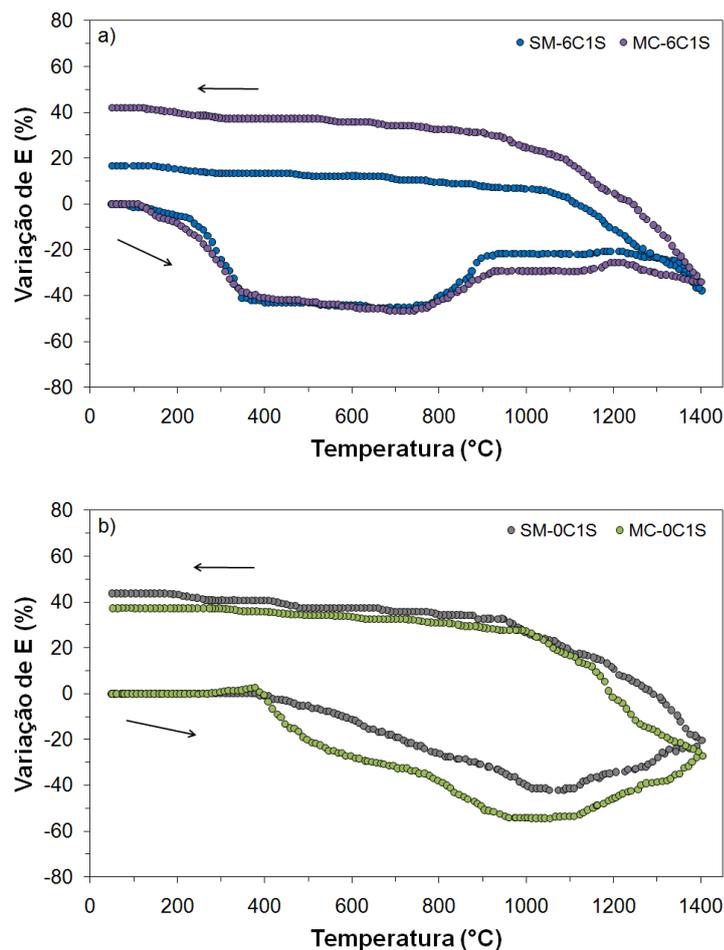


Figura 4.62 Variação percentual do módulo elástico em função da temperatura para concretos contendo fontes de magnésia distintas (SM ou MC) e: (a) 6 %-p de CAC (6C1S); (b) sem CAC (0C1S).

Para a matriz dos concretos sem cimento, a hidratação da magnésia é a principal reação em temperaturas baixas. Uma vez que não existe competição entre cimento e MgO pela água adicionada durante a preparação dos concretos, uma quantidade maior de brucita foi gerada, o que possibilitou a detecção desta fase após a secagem da matriz a 110°C (Figura 4.63a,

composição SM-0C1S). Em temperaturas mais elevadas, ocorreu a decomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e verificou-se a formação de uma pequena quantidade de forsterita (M_2S) (Figura 4.63b). A cristalização do MgAl_2O_4 só foi detectada para queima em $T \geq 1000^\circ\text{C}$. Quando tratado termicamente a 1500°C observou-se um aumento considerável da intensidade dos picos desta fase (Figura 4.63c-e).

Como indicado pelos resultados de difração de raios X da matriz do concreto SM-0C1S, a brucita é a principal fase formada durante a cura (50°C) e secagem ($110^\circ\text{C}/24\text{h}$). No caso da MC, espera-se a precipitação de uma quantidade maior de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, resultando numa redução percentual de E mais pronunciada, como indicado na Figura 4.62b. Uma pequena quantidade de forsterita também foi identificada na matriz do concreto SM-0C1S em $T > 800^\circ\text{C}$ (Figura 4.63), mas sua contribuição para o módulo elástico não foi significativa (Figura 4.50).

De acordo com a literatura, se uma quantidade apropriada de microssílica é adicionada aos concretos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, as micropartículas de SiO_2 recobrem o MgO resultando na formação de uma camada de forsterita, que aumenta a resistência mecânica destes materiais [87]. Entretanto, a resistência mecânica desta ligação é relativamente baixa [87].

Simulações termodinâmicas para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-SiO}_2$ foram realizadas com a finalidade de prever a composição de fases dos concretos e matrizes avaliados. Os resultados dos cálculos para a temperatura de 1200°C e 1500°C para as matrizes e concretos são apresentados da Tabela 4.5 a Tabela 4.8.

Tanto para as matrizes como para os concretos, os resultados de simulação só indicaram a formação de fase líquida acima de 1200°C (Tabela 4.5 e Tabela 4.7). Mas, é importante ressaltar que diferenças entre as simulações e dados experimentais também podem estar associados ao fato das impurezas não terem sido consideradas nos cálculos. No caso das matrizes, a principal fase indicada em temperaturas elevadas foi o espinélio (Tabela 4.5). A 1200°C , os cálculos também indicaram a formação de outras fases como o MgO , C_2S , C_3MS_2 , CMS e M_2S , enquanto a 1500°C , observou-se

apenas a presença de $MgAl_2O_4$, líquido e MgO . A redução do teor de CAC resultou num aumento da quantidade de $MgAl_2O_4$ e numa diminuição da quantidade de líquido (Tabela 4.5).

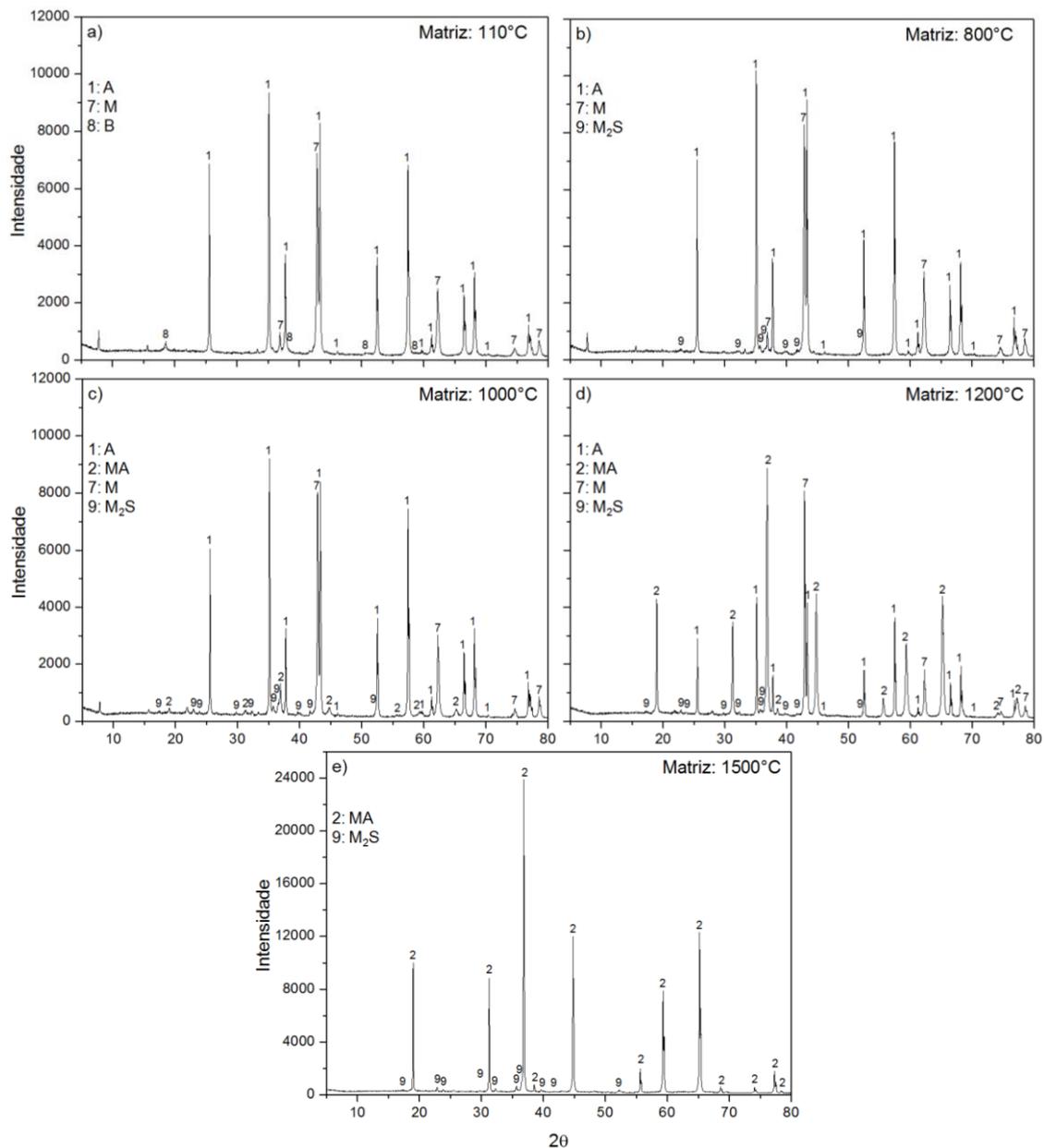


Figura 4.63 Difractogramas de raios X da matriz do concreto SM-1S após secagem a 110°C (a) e queima em diferentes temperaturas (b-e) com patamar de 5h. Fases: (1) A; (2) MA; (7) M; (8) B e (9) M_2S (onde A = Al_2O_3 ; M = MgO ; S = SiO_2 e B = $Mg(OH)_2$).

Tabela 4.5 Composição de fases da matriz (partículas < 100 µm) dos concretos contendo MgO (SM ou MC) e 2-6%-p de CAC (2C1S, 4C1S e 6C1S) a 1200°C e 1500°C obtidas por simulação utilizando-se o programa FactSage TM.

Fases	Composição de fases das matrizes (%-p)					
	6C1S		4C1S		2C-1S	
	1200°C	1500°C	1200°C	1500°C	1200°C	1500°C
M	7,6	7,4	4,3	5,2	0,9	2,5
MA	78,2	72,9	82,3	79,2	86,5	84
C ₂ S	14,2	-	-	-	-	-
C ₃ MS ₂	-	-	8,2	-	-	-
CMS	-	-	5,2	-	9,2	-
M ₂ S	-	-	-	-	3,4	-
Líquido	-	19,7	-	15,6	-	13,5

A = Al₂O₃; M = MgO; C = CaO e S = SiO₂.

Na Tabela 4.6 é apresentada a composição do líquido formado na matriz dos concretos a 1500°C. Com o aumento da quantidade de CAC observou-se maiores teores de CaO e Al₂O₃ na fase líquida. De forma oposta, a quantidade de SiO₂ e MgO no líquido diminuiu com o teor de cimento.

Tabela 4.6 Composição da fase líquida gerada na matriz (partículas < 100 µm) dos concretos contendo MgO (SM ou MC) e 2-6%-p de CAC (2C1S, 4C1S e 6C1S) a 1500°C obtidas por simulação utilizando-se o programa FactSage TM.

Fases	Composição do líquido (%-p)		
	6C1S	4C1S	2C-1S
Al ₂ O ₃	19,2	14,4	13,1
SiO ₂	25,3	31,9	37,2
CaO	45,6	38,3	22,3
MgO	9,9	15,4	27,4

Os cálculos termodinâmicos indicaram que os constituintes dos concretos a 1200°C foram: Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , CA_6 e C_2AS (Tabela 4.7). A quantidade de CA_6 reduziu significativamente com o teor de CAC e a 1500°C não foi indicada a presença de guelenita, mas ocorreu a formação de líquido. Os dados de simulação para os concretos corroboram com os resultados de difração de raios X dos concretos e matriz, pois foram identificados picos de baixa intensidade associados ao C_2AS (Figura 4.59 e Figura 4.52). Além disto, uma diminuição considerável dos valores de E foi observada acima de 1200°C por causa da formação de fase líquida (Figura 4.48a e Figura 4.49).

As composições avaliadas do sistema Al_2O_3 - MgO - SiO_2 (SM-0C1S e MC-0C1S) possuem alto teor de alumina e estão dentro do triângulo de compatibilidade alumina-espínélio-mulita. De acordo com o diagrama de fases, em condições de equilíbrio, pode-se obter um concreto constituído pelas fases alumina, espínélio e mulita, com formação de líquido somente acima de 1578°C.

Tabela 4.7 Composição de fases dos concretos contendo MgO (SM ou MC) e 2-6%-p de CAC (2C1S, 4C1S e 6C1S) a 1200°C e 1500°C obtidas por simulação termodinâmica utilizando-se o programa FactSage TM.

Fases	Composição de fases dos concretos (%-p)					
	6C1S		4C1S		2C-1S	
	1200°C	1500°C	1200°C	1500°C	1200°C	1500°C
A	59,6	55,6	66,6	62,7	73,8	67,9
MA	22,3	29,2	22,3	29,2	22,3	29,1
CA_6	15,8	11,7	8,7	4,6	1,6	-
C_2AS	2,3	-	2,4	-	2,3	-
Líquido	-	3,5	-	3,5	-	3

A = Al_2O_3 ; M = MgO ; C = CaO e S = SiO_2 .

Entretanto, concretos refratários são sistemas complexos onde o equilíbrio de fases pode não ser facilmente atingido. Tais aspectos foram observados por Sandberg *et al.* [106] para composições dentro do triângulo de

compatibilidade alumina-espínélio-mulita contendo 6 ou 10%-p de MgO, 6%-p de SiO₂ e 84 ou 88%-p de Al₂O₃. Enquanto após o tratamento térmico a 1400°C por 24h identificou-se nos difratogramas de raios X a presença de alumina, espínélio, mulita [(Al₂O₃)₃(SiO₂)₂] e safirina [(MgO)₄(Al₂O₃)₅(SiO₂)₂], após a queima a 1500°C verificou-se apenas as fases Al₂O₃ e MgAl₂O₄, indicando que a sílica estava presente como fase vítrea.

Simulações termodinâmicas para o concreto sem CAC indicaram que a 1200°C deve coexistir as seguintes fases: alumina, espínélio e safirina (Tabela 4.8). Enquanto em temperaturas mais elevadas (1500°C) foi prevista a formação de mulita. No caso da matriz, também foi indicado a formação de forsterita e de uma fase líquida a partir de 1380°C (Tabela 4.8).

Apesar dos cálculos termodinâmicos terem indicado a formação de mulita e safirina, estas fases não foram identificadas nos concretos (Figura 4.52) ou na matriz (Figura 4.63). Por outro lado, a cristalização da forsterita também foi verificada na matriz e deve ocorrer em menor intensidade nos concretos.

Tabela 4.8 Composição de fases do concreto contendo MgO (SM ou MC) e sem cimento (0C1S) e da matriz (partículas < 100 µm) a 1200°C e 1500°C obtidas por simulação termodinâmica utilizando-se o programa FactSage TM.

Fases	Composição de fases (%-p)			
	Matriz		Concreto	
	1200°C	1500°C	1200°C	1500°C
A	-	-	76,1	66,1
MA	82,2	88,7	17,3	30
M ₄ A ₅ S ₂	9,4	-	6,6	-
A ₃ S ₂	-	-	-	3,9
M ₂ S	8,4	3,9	-	-
Líquido*	-	7,4	-	-

A = Al₂O₃; M = MgO e S = SiO₂. *Formado a partir de 1380°C.

De acordo com as simulações termodinâmicas para matriz do concreto sem CAC também deve ocorrer a formação de uma fase líquida a partir de 1380°C (Tabela 4.8). Estes resultados estão de acordo com as medidas de E, pois observou-se uma redução mais acentuada do módulo elástico a partir de 1000°C, indicando que a presença de uma fase vítrea (Figura 4.51).

A discussão apresentada anteriormente permitiu correlacionar às transformações microestruturais que ocorreram nos concretos com a evolução de E em função da temperatura. De forma geral, as medidas de E se mostraram eficientes para acompanhar as transformações *in situ* de concretos dos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$.

4.2.3 Concretos aluminosos contendo magnésia e mineralizadores

Medidas de módulo elástico a quente foram utilizadas para investigar o desempenho de aditivos mineralizadores em composições de concretos alumina-magnésia espinelizados *in situ*. Três aditivos foram selecionados neste estudo: fluoreto de magnésio, uma fonte de boro-magnésio e dióxido de titânio.

4.2.3.1 Concretos aluminosos contendo magnésia e fluoreto de magnésio

De acordo com a literatura, a utilização de fluoreto de magnésio em concretos alumina-magnésia promove a aceleração da espinelização como conseqüência da formação de fase líquida [107,108]. Entretanto, o mecanismo de atuação deste mineralizador ainda não está claro, pois o MgF_2 é um sal inorgânico que possui ponto de fusão relativamente alto ($1255^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ [109] ou $1265^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ [110], sendo que a divergência entre os valores do ponto de fusão devem estar relacionadas à pureza e a atmosfera utilizada nos testes).

Medidas do módulo elástico durante os ciclos de aquecimento e resfriamento foram utilizadas para avaliar o desempenho da adição de 1%-p de MgF_2 em concretos refratários aluminosos contendo 6%-p de cimento de aluminato de cálcio e fontes de magnésia distintas, sínter de magnésia (SM) e magnésia cáustica (MC).

A Figura 4.64 apresenta os resultados de módulo elástico a quente para os concretos preparados. Inicialmente, entre 50°C e 800°C, observou-se uma diminuição de E devido à decomposição das fases hidratadas do cimento (principalmente C_3AH_6 e AH_3) e brucita (região I e II, Figura 4.64). O aumento de E iniciou-se em temperaturas relativamente baixas, indicando que o mineralizador acelerou a formação de ligações cerâmicas e a sinterização (região III, Figura 4.64). Entretanto, de ~1025 a 1400°C observou-se uma redução contínua de E possivelmente devido à formação de um líquido pouco viscoso (região IV, Figura 4.64). Finalmente, durante o resfriamento notou-se um pequeno ganho de rigidez associado ao aumento da viscosidade do líquido, mas o módulo elástico continuou apresentando valores inferiores aos obtidos no início do aquecimento, pois fases vítreas apresentam rigidez muito menor que fases cristalinas (região V, Figura 4.64). De forma geral, as curvas de evolução de E para os dois concretos foram semelhantes, entretanto, a composição SM-6CF apresentou maiores valores de E, principalmente por causa do menor teor de água utilizado na etapa de mistura.

Para melhor avaliar as diferenças entre o comportamento dos concretos SM-6CF e MC-6CF durante o tratamento térmico, as curvas da variação percentual dos valores de E em função da temperatura são apresentadas na Figura 4.65a. Inicialmente, a variação percentual do módulo de Young apontou um comportamento semelhante para os dois materiais até 800°C (região I, Figura 4.65a). No entanto, em temperaturas mais elevadas, a composição MC-6CF apresentou menor aumento de E (800°C a 1400°C; região II, Figura 4.65a). Em contrapartida, durante o resfriamento, observou-se um maior aumento percentual do módulo elástico do concreto MC-6CF (região III, Figura 4.65a).

No segundo ciclo térmico de medidas de E os concretos apresentaram uma pequena redução de E devido ao enfraquecimento das ligações químicas pelo efeito da temperatura (Figura 4.65b). A 1400°C observou-se valores de E superiores aos do primeiro ciclo (Figura 4.64a-b), evidenciando a continuação do processo de sinterização e o caráter transiente do líquido formado. Após os dois ciclos térmicos foram identificadas as fases Al_2O_3 , CA_2 , $MgAl_2O_4$ e CA_6 ,

mas nenhum pico associado ao MgF_2 ou outro composto contendo flúor foi verificado (Figura 4.66).

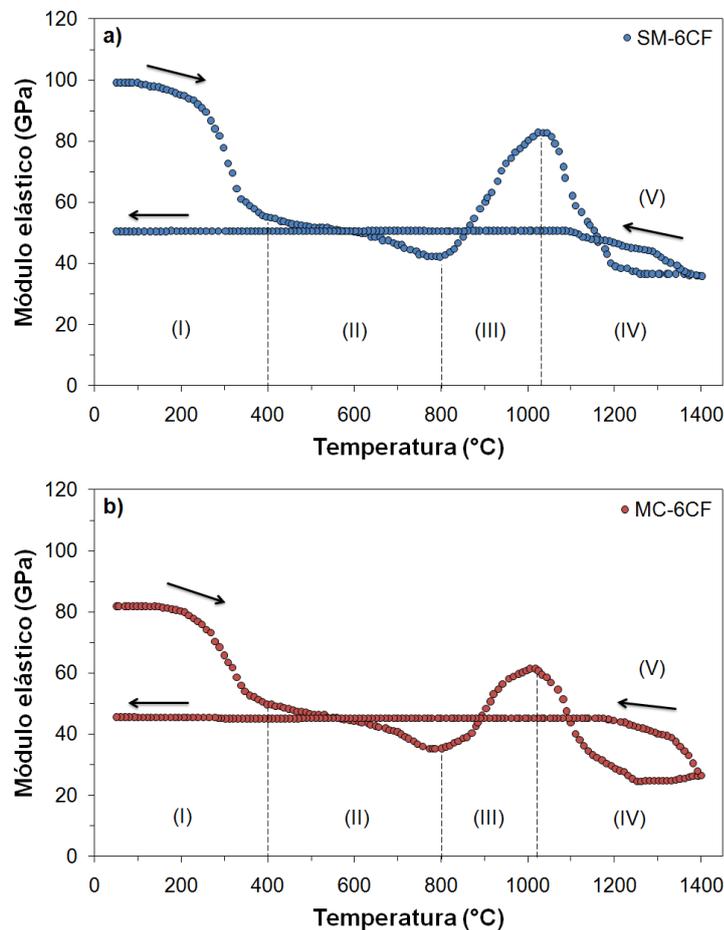


Figura 4.64 Módulo elástico em função da temperatura para os concretos contendo 1%-p de MgF_2 e: (a) sínter de magnésia (SM-6CF); (b) magnésia cáustica (MC-6CF). Os números I a V indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados.

A adição de MgF_2 resultou num aumento considerável da expansão dos concretos em comparação com composições contendo microsilica (SM-6C1S e MC-6C1S; Figura 4.67a). Apesar da diferença de reatividade entre as fontes de MgO , a expansão total das amostras SM-6CF e MC-6CF foi semelhante, mostrando que na presença de MgF_2 a utilização de MC não afetou significativamente a espinelização. Por outro lado, as imagens da superfície

das amostras após o segundo ciclo de medidas de E indicou a formação de trincas no concreto MC-6CF (Figura 4.68).

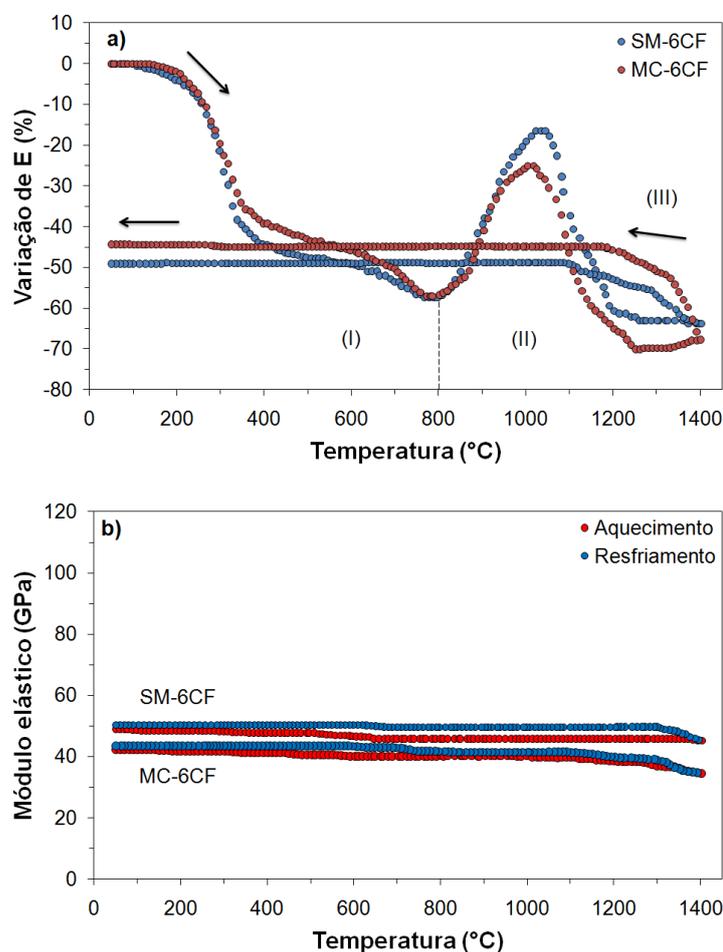


Figura 4.65 Variação percentual do módulo elástico (a) e segundo ciclo térmico de medidas de E (b) em função da temperatura para os concretos contendo 1%-p de MgF_2 e sínter de magnésia (SM-6CF) ou magnésia cáustica (MC-6CF). Os números I a III indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados.

De acordo com a curva da derivada da expansão das amostras contendo MgF_2 , os picos associados à espinelização e formação de CA_6 foram detectados a $\sim 1000^\circ C$ e $\sim 1300^\circ C$, respectivamente (Figura 4.67b). A adição do mineralizador promoveu uma antecipação considerável da formação de $MgAl_2O_4$ e CA_6 , que para os concretos sem este aditivo ocorreu a $\sim 1200^\circ C$ e

1400°C, respectivamente (amostras SM-6C1S e MC-6C1S; Figura 4.67b). Adicionalmente, observou-se para composições MC-6CF e SM-6CF um pico com menor intensidade próximo a 1500°C cuja transformação não foi identificada (Figura 4.67b).

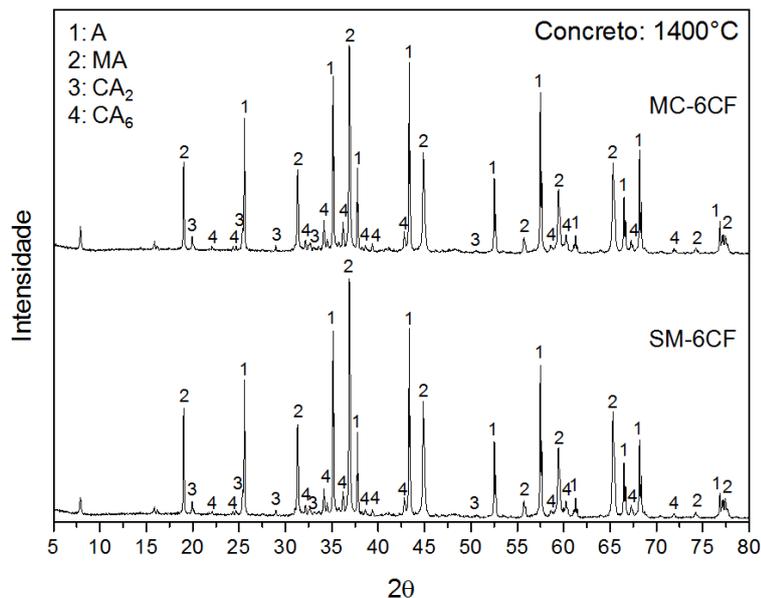


Figura 4.66 Difrátogramas de raios X dos concretos contendo 1%-p de MgF_2 e sínter de magnésia (SM-6CF) ou magnésia cáustica (MC-6CF) após o segundo ciclo de medidas de E até 1400°C. Fases: (1) A; (2) MA; (3) CA_2 e (4) CA_6 , onde A = Al_2O_3 ; C = CaO e M = MgO.

De acordo com as curvas de expansão dos concretos contendo fluoreto de magnésio (Figura 4.67), as principais transformações ocorreram até 1400°C e podem ser diretamente correlacionadas às mudanças do módulo elástico (Figura 4.64). Entretanto, a taxa de variação dimensional indicou que as amostras só atingiram a condição de equilíbrio após a queima a 1500°C por 5 horas. Por isto, avaliou-se a porosidade dos concretos e a composição de fases após a secagem e queima em diferentes temperaturas utilizando-se um patamar de 5h.

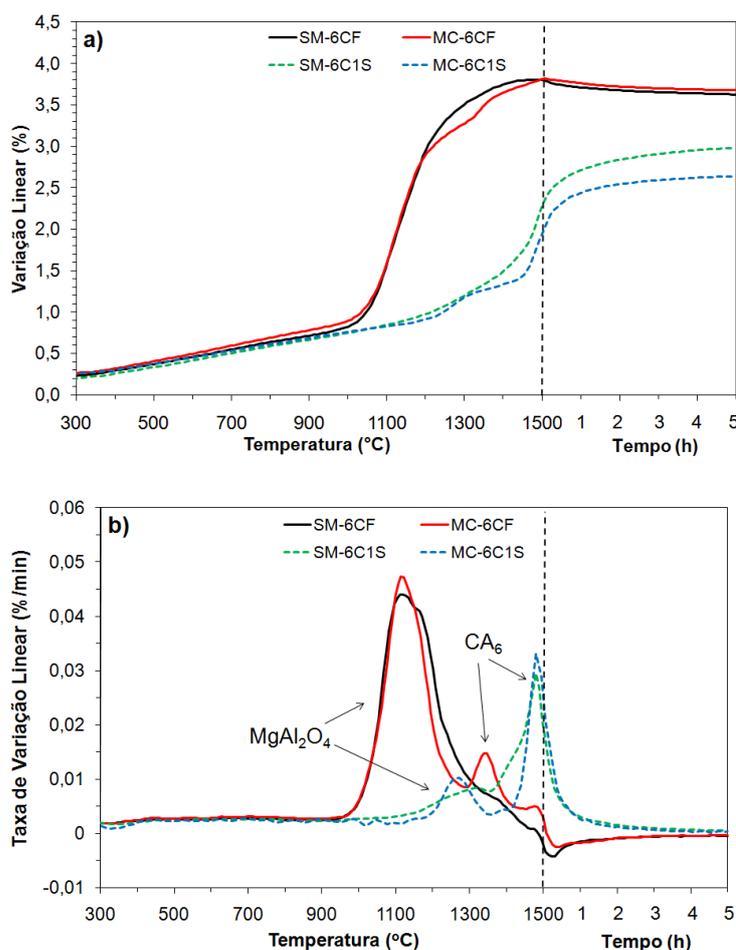


Figura 4.67 Expansão térmica (a) e taxa de variação dimensional (b) em função da temperatura e tempo para os concretos contendo 1%-p de MgF_2 e sínter de magnésia (SM-6CF) ou magnésia cáustica (MC-6CF). Os resultados obtidos para as composições SM-6C1S e MC-6C1S foram adicionados como uma referência para comparação.

A porosidade dos concretos SM-6CF e MC-6CF aumentou continuamente com a temperatura de queima (Figura 4.69a). Inicialmente, entre 110°C e 650°C, o aumento da porosidade ocorreu como consequência da decomposição dos hidratos do cimento e da brucita e foi acompanhado por uma redução dos valores de E (Figura 4.64). Em temperaturas mais elevadas, a formação de ligações cerâmicas contribuiu para o aumento da rigidez, mas o caráter expansivo das transformações resultou num aumento da porosidade (Figura 4.64; Figura 4.69a). Para melhor visualizar as diferenças entre as

amostras SM-6CF e MC-6CF os resultados da variação percentual da porosidade para algumas faixas de temperatura são apresentados na Figura 4.69b. A utilização de magnésia cáustica promoveu uma redução da variação percentual da porosidade, pois sua maior reatividade deve ter favorecido a sinterização.

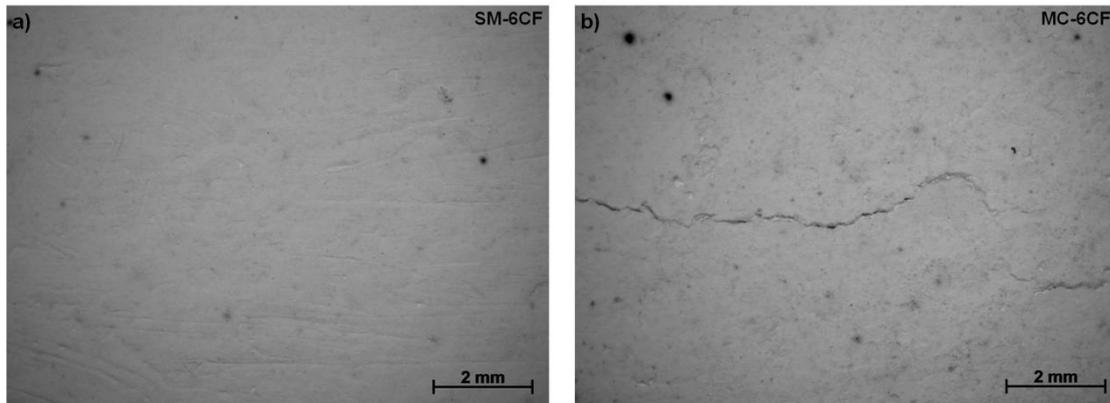


Figura 4.68 Imagem da superfície das amostras obtidas após o segundo ciclo de medidas do módulo elástico a quente até 1400°C: a) SM-6CF e b) MC-6CF.

A fim de compreender as transformações que ocorreram durante o tratamento térmico, as fases contidas na amostra do concreto SM-6CF após queima em diferentes temperaturas (800°C, 1000°C, 1200°C e 1500°C, utilizando-se patamar de 5hs) foram avaliadas por DRX. Picos de difração do $MgAl_2O_4$ já foram observados após a queima a 800°C (Figura 4.70a), confirmando que o mineralizador acelerou a espinelização. Nesta mesma temperatura foram também identificadas as fases: Al_2O_3 , MgO , $C_{12}A_7$ e um composto contendo flúor, CaF_2 . Para o tratamento térmico em temperaturas mais elevadas, a intensidade dos picos de $MgAl_2O_4$ aumentou significativamente, podendo indicar que havia uma quantidade maior desta fase (Figura 4.70b-d). A 1000°C, 1200°C e 1500°C foi observado a cristalização de CA , CA_2 e CA_6 , respectivamente, mas nenhum composto contendo flúor foi identificado acima de 1200°C (Figura 4.70b-d).

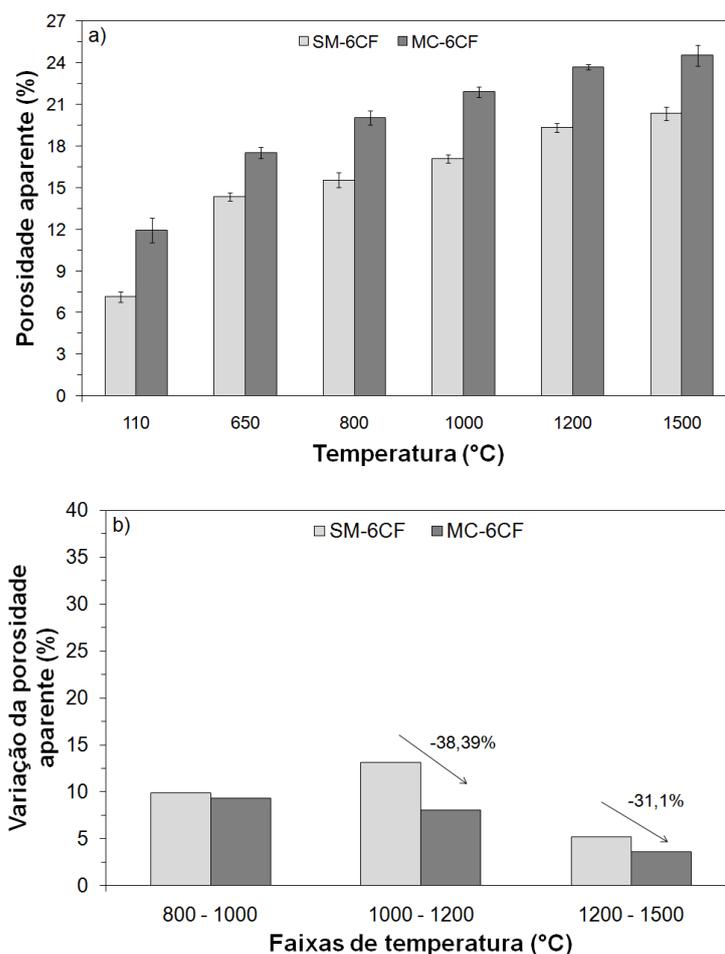


Figura 4.69 Porosidade aparente (a) e variação percentual da porosidade (b) em função da temperatura de queima para os concretos contendo 1%-p de MgF_2 e sínter de magnésia (SM-6CF) ou magnésia cáustica (MC-6CF). As amostras foram queimadas e mantidas na temperatura avaliada por 5h.

Para verificar as transformações na fração mais reativa onde ocorre a formação de espinélio, avaliou-se também a matriz do concreto SM-6CF considerando-se apenas as partículas $< 100\mu m$ (Tabela 4.9). Após a secagem a $110^\circ C$ verificou-se a presença de Al_2O_3 , MgO , MgF_2 e fases hidratadas do cimento de aluminato de cálcio (C_3AH_6 e AH_3) (Figura 4.71a). A formação de brucita [$Mg(OH)_2$] também deve ter ocorrido, mas não foi detectada possivelmente por causa da pequena quantidade e baixa cristalinidade. Em temperaturas mais elevadas ocorreu a decomposição das fases hidratadas e observou-se a formação de espinélio, $C_{12}A_7$ e CaF_2 (Figura 4.71b). Um

aumento da intensidade dos picos de MgAl_2O_4 e C_{12}A_7 foi observado após o tratamento térmico em $T \geq 1000^\circ\text{C}$ (Figura 4.71c-e). A fase CaF_2 não foi mais detectada a 1500°C e não ocorreu a formação de CA, CA_2 e CA_6 devido à pequena quantidade de alumina na matriz avaliada (Tabela 4.9).

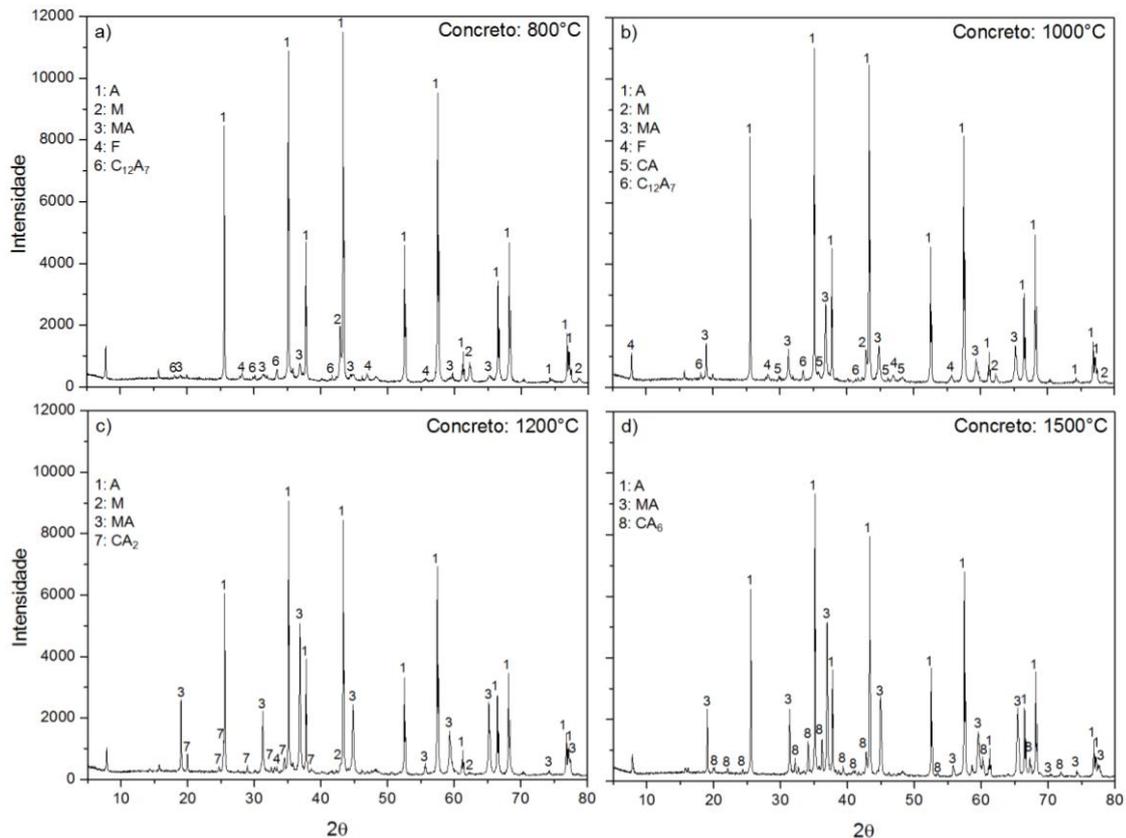


Figura 4.70 Difractogramas de raios X do concreto contendo SM-6CF após tratamento térmico em diferentes temperaturas (800°C , 1000°C , 1200°C e 1500°C) utilizando-se patamar de 5hs. Fases: (1) A; (2) M; (3) MA; (4) F; (5) CA; (6) C_{12}A_7 ; (7) CA_2 e (8) = CA_6 , onde A = Al_2O_3 ; C = CaO; M = MgO e F = CaF_2 .

Conforme observado nos resultados de E, DRX e nas curvas de expansão térmica, a adição de MgF_2 reduziu a temperatura de espinelização [107,108] e ainda resultou na formação de novas fases. Para compreender melhor este processo, faz-se necessário recorrer ao mecanismo espinelização e de atuação de outros dois mineralizadores, AlF_3 e CaF_2 .

Tabela 4.9 Composição da matriz (partículas <100 µm) do concreto SM-6CF.

Matérias-primas	%-p
	SM-6CF
Alumina reativa (CL370)	35
Cimento de aluminato de cálcio (Secar 71)	30
Sínter de magnésia (SM)	30
Fuoreto de magnésio (MgF ₂)	5

O mecanismo de formação de espinélio de alumina e magnésia é controlado por um processo de interdifusão dos íons Mg²⁺ e Al³⁺ numa rede de íons oxigênio [37,111,112]. Considera-se o íon O²⁻ fixo devido ao seu maior raio iônico e, conseqüentemente, menor difusividade. Desta forma, os íons Mg²⁺ migram da magnésia em direção a alumina enquanto os íons Al³⁺ se difundem na direção oposta. O resultado é a formação de espinélio na interface entre as partículas de magnésia e alumina.

Quando mineralizadores como o AlF₃ e CaF₂ são adicionados, ocorre a liberação de íons F⁻, que possuem menor raio atômico que o oxigênio (0,136 nm e 0,176 nm para F⁻ e O²⁻, respectivamente) e, por isto, podem ser incorporados na subrede da Al₂O₃ e MgAl₂O₄ [113]. A incorporação de um íon F⁻ no lugar do O²⁻ na rede resulta na formação de vacâncias catiônicas, que favorecem a difusão do cátion (Mg²⁺ ou Al³⁺) tanto na alumina quanto no espinélio.

O aumento da densidade de vacâncias resulta em uma aceleração da espinelização e, por isto, observou-se a cristalização MgAl₂O₄ em temperaturas menores que as usuais (Figura 4.70 e Figura 4.71). Trata-se de uma reação no estado sólido.

A fim de analisar os resultados apresentados neste estudo e compreender o mecanismo de atuação do MgF₂, considerou-se inicialmente a interação deste aditivo com a atmosfera do sistema. Como os concretos refratários em questão foram queimados em atmosfera oxidante, avaliou-se a possibilidade de estar ocorrendo reações de oxidação e hidrólise. No caso da hidrólise, esta reação estaria associada a interação do fluoreto de magnésio

com a água (vapor) resultante da decomposição dos hidratos de cimento e brucita.

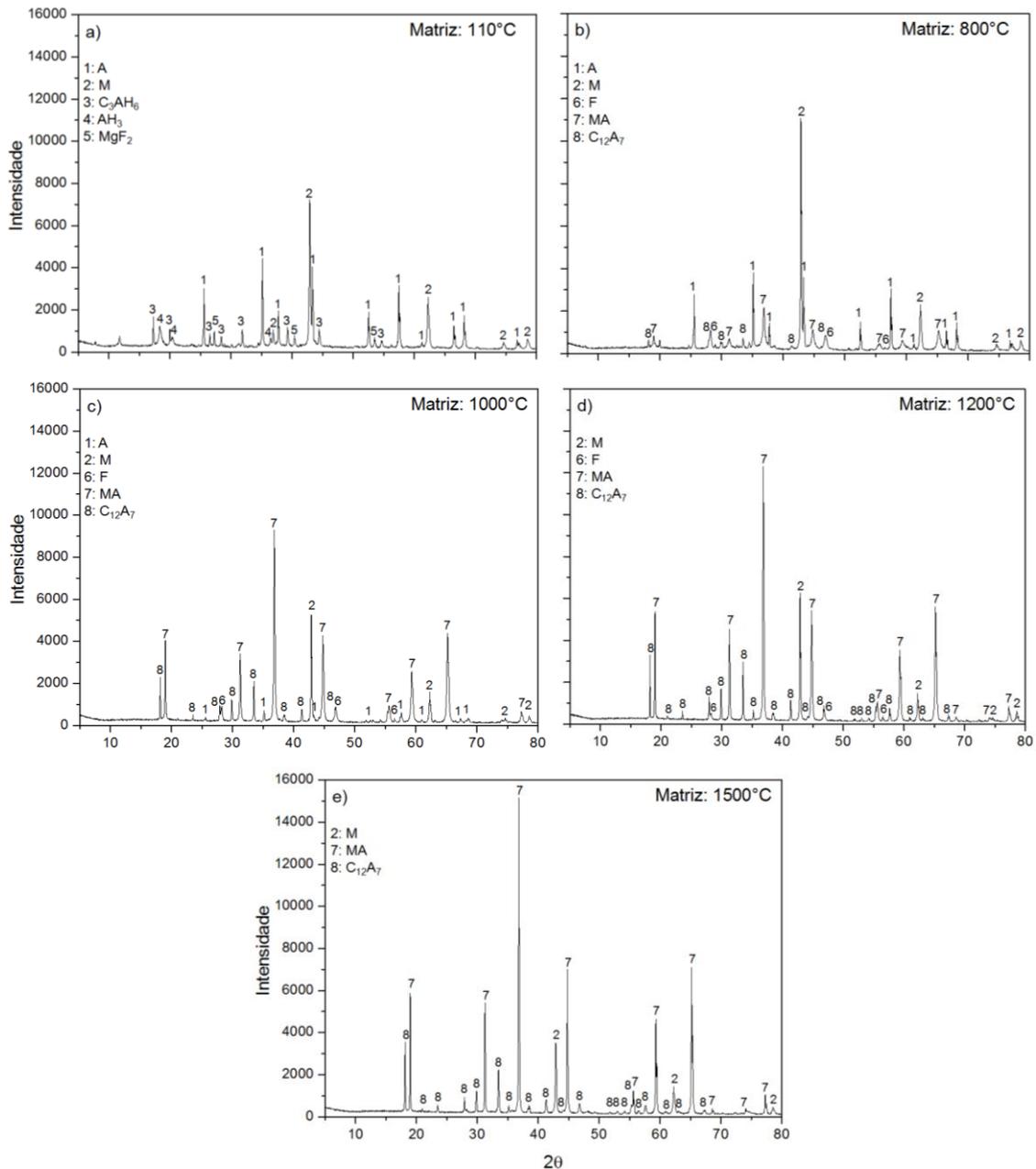
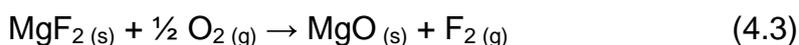


Figura 4.71 Difratomogramas de raios X da matriz do concreto contendo SM-6CF após secagem a 110°C (a) e queima em diferentes temperaturas (b-e) utilizando-se patamar de 5hs. Fases: (1) A; (2) M; (3) C_3AH_6 ; (4) AH_3 ; (5) MgF_2 ; (6) F; (7) MA e (8) $C_{12}A_7$, onde A = Al_2O_3 ; C = CaO; M = MgO e F = CaF_2 .

Quando o MgF_2 foi aquecido observou-se uma perda de massa de aproximadamente 12% (Figura 4.72). Como o reagente utilizado apresenta alta pureza (> 99 %-p), esta perda de massa foi associada a adsorção de água ou a reação do MgF_2 com os componentes gasosos contidos na atmosfera (mistura de 80% O_2 e 20% N_2).

A reação mais simples devido à exposição a atmosfera é a oxidação:



onde o flúor oxida ($\text{F}^{-1} \rightarrow \text{F}_2^0$) enquanto o oxigênio reduz ($\text{O}_2^0 \rightarrow \text{O}^{-2}$). Entretanto, esta reação não é termodinamicamente favorável ($\Delta G > 0$) entre 25°C e 1500°C, pois as ligações metal-flúor ou metal-oxigênio tendem a ser fortes.

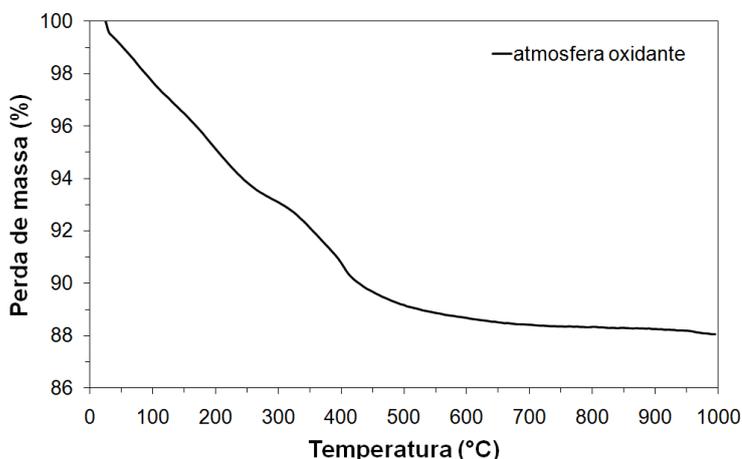
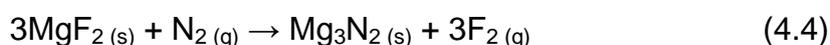


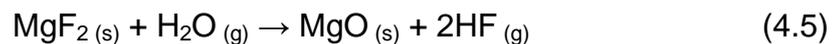
Figura 4.72 Perda de massa em função da temperatura para o fluoreto de magnésio em atmosfera oxidante (ar sintético = 80% O_2 e 20% N_2). Taxa de aquecimento de 10°C/min.

Considerando-se os componentes da mistura de ar sintético (80% O_2 e 20% N_2) avaliou-se também a reação com o nitrogênio:



As simulações termodinâmicas indicaram que esta reação é ainda menos favorável ($\Delta G > 0$) que a oxidação.

Outra reação possível devido ao contato com a atmosfera é a hidrólise. Neste caso temos:



De acordo com cálculos da energia livre de Gibbs esta reação só seria favorável em temperaturas muito elevadas ($> 1500^\circ\text{C}$). Entretanto, Messier [114] apontou a hidrólise do MgF_2 como a principal limitação para utilização de suas propriedades refratárias.

A fim de verificar qual das três reações apresentadas anteriormente seria termodinamicamente mais favorável comparou-se os resultados obtidos para energia livre de Gibbs (Figura 4.73). Apesar de ΔG ser positivo nos três casos, observou-se claramente que a hidrólise é a reação mais favorável em todo intervalo de temperatura avaliado.

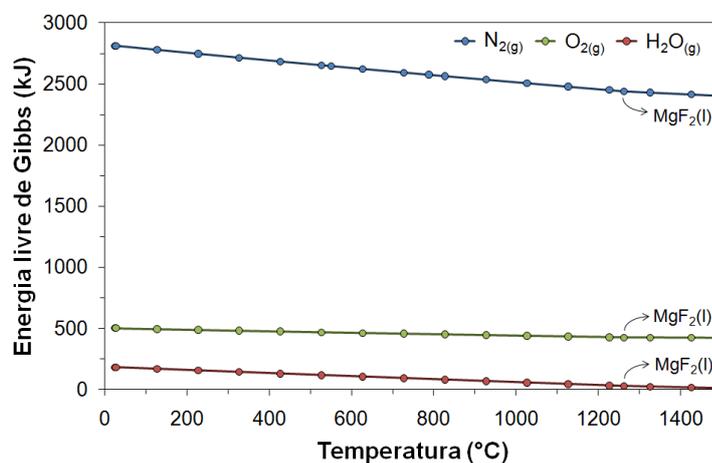
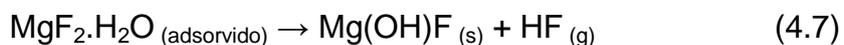


Figura 4.73 Energia livre de Gibbs em função da temperatura para a reação entre o MgF_2 e $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Seta indicando a temperatura de formação de líquido. Calculado utilizando-se o software FactSage TM.

Messier propôs um mecanismo para a reação de hidrólise que consiste basicamente de três etapas [114,115]. Inicialmente ocorre a adsorção química da água (vapor) na superfície do fluoreto de magnésio:



Uma vez que os íons F^- e OH^- possuem raios semelhantes, a hidroxila substitui o íon de flúor resultando na precipitação de um composto intermediário, o hidróxido de magnésio e flúor:



Finalmente a decomposição desta fase intermediária resulta na formação de magnésia e ácido fluorídrico:



É importante ressaltar que, de acordo com o mecanismo apresentado anteriormente, a reação de hidrólise avança à medida que a camada de MgO formada na superfície das partículas de MgF_2 é rompida, expondo uma nova superfície ao ataque de vapor de água.

O mecanismo proposto por Messier foi avaliado para uma atmosfera de vapor de água-argônio com pressões parciais de vapor de água de 1- 60 mmHg e temperaturas entre 745°C e 1100°C [114,115]. Sendo assim, é razoável considerar que também seja válido para temperaturas inferiores quando o aquecimento é conduzido em atmosfera oxidante, onde a pressão de vapor de água atinge níveis superiores, por exemplo, 760 mmHg a 100°C . Além disto, trabalhos mais recentes confirmam a possibilidade de formação do composto intermediário (hidróxido de magnésio e flúor) utilizando-se MgF_2 como reagente [116,117].

Na reação estequiométrica de hidrólise do MgF_2 espera-se uma perda de massa igual a 35,3%. Para o presente estudo foi observado um valor muito

inferior (12%, Figura 4.72), indicando que o tempo de reação foi insuficiente para conversão de todo o MgF_2 em MgO . É importante ainda mencionar as mudanças físicas da amostra antes e após o ensaio de termogravimetria, sendo verificado que o fluoreto de magnésio apresentava coloração branca enquanto o material coletado após o teste era amarelo (cor característica da magnésia). Adicionalmente, observou-se a aglomeração do pó, o que foi atribuído à retração devido ao início da sinterização deste material.

Mesmo diante da evidência da formação de MgO , é difícil afirmar que a perda de massa observada no ensaio de termogravimetria ocorreu como consequência do processo de hidrólise uma vez que o ensaio realizado com um fluxo de ar sintético (80% O_2 e 20% N_2) passando pelo forno. Em concretos refratários, a probabilidade desta reação ocorrer é muito maior, pois a decomposição dos hidratos de cimento e brucita resultam na liberação de vapor de água, que podem ser consumidos na hidrólise do MgF_2 .

O mecanismo de hidrólise do MgF_2 proposto por Messier [114] também auxilia a compreensão do efeito deste aditivo em concretos alumina-magnésia. A utilização deste mineralizador acelerou a reação de espinelização (Figura 4.67) devido a da difusão de íons F^- na rede da alumina e da formação de vacâncias catiônicas [113]. Entretanto, estes íons não devem ser simplesmente liberados e incorporados na rede da alumina, este processo deve ocorrer por meio da adsorção do gás HF.

Um mecanismo semelhante foi observado para a adição de AlF_3 à gibsita [$\text{Al}(\text{OH})_3$]. A reação de hidrólise do AlF_3 resultou na formação de ácido fluorídrico, que foi adsorvido nas partículas de gibsita e retardou sua transformação para boemita [$\text{AlO}(\text{OH})$] [118]. Em temperaturas mais elevadas, a presença deste aditivo também acelerou as transformações de fase e o crescimento dos cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [118].

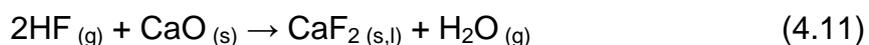
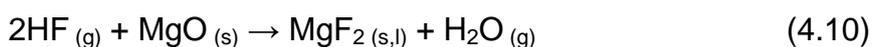
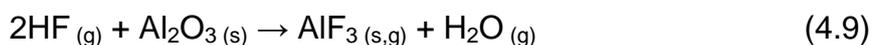
De acordo com a literatura, o teor de mineralizador também pode influenciar a espinelização. No caso de um sistema simples, contendo magnésia e alumina na proporção molar de 1:1, a adição de AlF_3 apresentou efeito positivo até que uma solução sólida do ânion F^- se formou na subrede do

Al_2O_3 [113]. Acima deste teor ideal, observou-se uma redução da quantidade de espinélio e a precipitação de MgF_2 .

Sendo assim, sistemas mais complexos como os concretos refratários também podem modificar ou até mesmo comprometer o desempenho destes mineralizadores contendo flúor. Se a reação de algum componente com o gás HF não for favorecida, este ficará inerte ao aditivo. Caso contrário, tal fase poderá interferir positivamente ou negativamente no efeito do aditivo.

Os resultados do presente estudo indicaram claramente como a atuação do mineralizador pode ser modificada para sistemas com mais componentes. A adição de MgF_2 diminuiu significativamente a temperatura de formação de espinélio (de 1200°C para 1000°C ; Figura 4.67), mas simultaneamente favoreceu a cristalização de CaF_2 , que também é um mineralizador (Figura 4.70).

Considerando-se o sistema Al_2O_3 - MgO - CaO , a hidrólise do MgF_2 e os resultados apresentados anteriormente (Figura 4.70 e Figura 4.71), foi necessário avaliar a interação do gás HF com cada um dos óxidos presentes. Por isto, as seguintes reações foram analisadas:



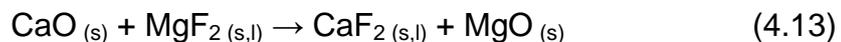
Simulações termodinâmicas realizadas no programa FactSage TM indicaram que estas reações podem ocorrer numa faixa extensa de temperaturas ($\Delta G < 0$; Figura 4.74). Em temperaturas mais baixas o ácido fluorídrico pode reagir com a alumina gerando vacâncias catiônicas, que favorecerão a espinelização. Com aumento da temperatura esta reação se tornou menos favorável, indicando que o AlF_3 não deve ser precipitado. Para que a precipitação de AlF_3 ocorra, a concentração de íons F^- na alumina

precisa exceder o limite de saturação e a seguinte equação de equilíbrio de defeitos deve ser obedecida:



onde, $\text{Al}_{\text{Al}}^{\times}$ indica os átomos de Al no sítio do Al com carga neutra; $\text{F}_{\text{O}}^{\cdot}$ os átomos de flúor no sítio do oxigênio com carga positiva (+1) e $\text{V}_{\text{Al}}^{\prime\prime\prime}$ as vacâncias de Al com carga negativa (-2). Além disto, em temperaturas elevadas o fluoreto de alumínio apresenta tendência de volatilização (Figura 4.74).

Em comparação com o MgO, a reação entre CaO e HF apresentou menor energia livre de Gibbs acima de 300°C (Figura 4.74). O cálcio possui caráter mais básico e por isto apresenta maior afinidade pelo flúor. Esta característica pode resultar ainda numa reação de troca flúor-oxigênio [119], como indicado a seguir:



Esta reação é termodinamicamente favorável, pois ΔG varia de -67,5 kJ a -72,5 kJ entre 25°C e 1500°C. Entretanto, em $T < 1000^\circ\text{C}$, estes valores de energia livre foram maiores que os observados para reação entre HF (gás) e CaO (Figura 4.74), indicando que o CaF_2 formou-se preferencialmente por meio da reação com o ácido fluorídrico resultante da hidrólise do MgF_2 .

Acima de 500°C a reação do ácido fluorídrico (gás) com a Al_2O_3 parece menos provável que com os outros óxidos (Figura 4.74). No entanto, como os concretos avaliados possuem elevado teor de alumina, a probabilidade de contato entre o gás e o óxido não pode ser desconsiderada. Por isto, concluiu-se que o ácido fluorídrico gerado na hidrólise do MgF_2 reagiu principalmente com o Al_2O_3 e CaO, antecipando a espinelização e resultando na formação de CaF_2 (Figura 4.70a-b e Figura 4.71c-d).

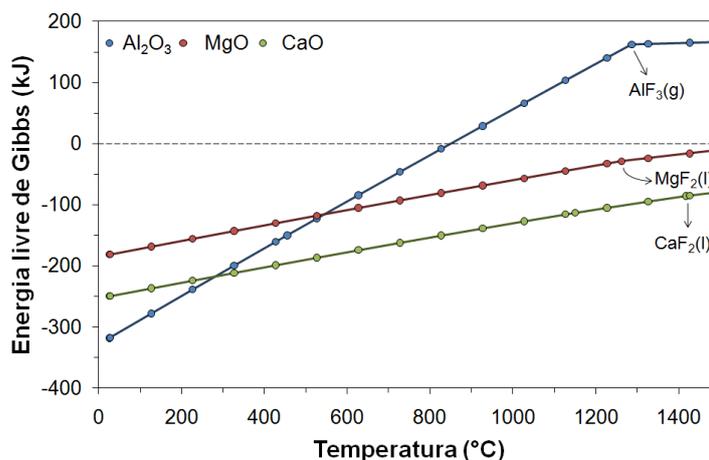


Figura 4.74 Energia livre de Gibbs em função da temperatura para a reação entre o gás HF e os óxidos de alumínio, magnésio e cálcio no estado sólido. Seta indicando a temperatura de formação de líquido ou gás. Calculado utilizando-se o software FactSage TM.

O mecanismo de hidrólise do CaF₂ e MgF₂ devem ser semelhantes. Entretanto, a cinética e faixa de temperatura onde ocorrem cada uma destas reações devem apresentar diferenças. Termodinamicamente a hidrólise dos dois mineralizadores (MgF₂ e CaF₂) não é favorável, mas a comparação entre os valores de energia livre de Gibbs destas reações foram úteis para verificar como estes aditivos atuam (Figura 4.75).

Os resultados apresentados na Figura 4.75 indicaram que, em todo intervalo de temperaturas, o MgF₂ apresentou maior tendência de sofrer hidrólise que o CaF₂. Sendo assim, foi sugerido que: 1º) o MgF₂ hidrolisou a partir de 110°C gerando HF (gás), que foi adsorvido na Al₂O₃ e CaO e 2º) em temperaturas mais elevadas (110°C < T < 600°C), o CaF₂ também deve ter sofrido hidrólise ou reagido com o sistema ternário Al₂O₃-MgO-CaO.

O processo de hidrólise do MgF₂ e CaF₂ sugerido anteriormente concordou com os resultados de difração de raios X, pois fases contendo flúor só foram identificadas nos concretos até 1000°C (Figura 4.70). No caso de teores mais elevados de MgF₂, como na matriz, observou-se apenas a formação do aluminato de cálcio C₁₂A₇ em todos os tratamentos térmicos em T ≥ 800°C (Figura 4.71b-e). De acordo com o diagrama de equilíbrio do sistema

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, a fase C_{12}A_7 não é estável em temperaturas elevadas ($T_f = 1413^\circ\text{C}$), mas a adição de flúor pode estabilizá-la. Além disso, o banco de dados de difração de raios X indica que a fase $(\text{CaO})_{11}(\text{Al}_2\text{O}_3)_7(\text{CaF}_2)$ apresenta picos de difração idênticos aos observados para o C_{12}A_7 . Adicionalmente, simulações termodinâmicas para o sistema ternário $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ indicaram o $(\text{CaO})_{11}(\text{Al}_2\text{O}_3)_7(\text{CaF}_2)$ funde congruente a 1580°C [120].

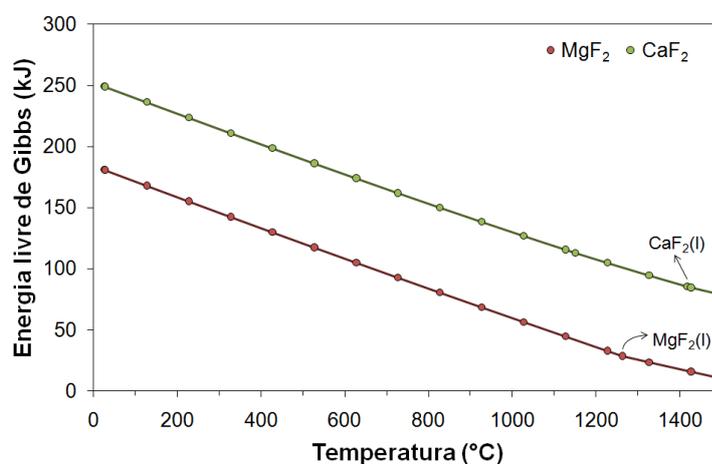


Figura 4.75 Energia livre de Gibbs em função da temperatura para a reação de hidrólise do fluoreto de magnésio e cálcio. Seta indicando a temperatura de formação de líquido. Calculado utilizando-se o software FactSage TM.

A discussão apresentada até aqui e os resultados da evolução do módulo elástico em função da temperatura para $T < 1000^\circ\text{C}$ (Figura 4.64), não indicaram que o mecanismo de atuação do MgF_2 esteja associado a formação de fase líquida. O mesmo pode ser esperado para o CaF_2 , que possui maior ponto de fusão (1410°C) [121].

A fim de avaliar a formação de líquido como consequência da adição de MgF_2 , o software FactSage TM foi empregado para o cálculo dos diagramas de fases. Os resultados obtidos foram correlacionados com aqueles encontrados na literatura.

O sistema $\text{MgF}_2\text{-MgO}$ apresentou um eutético simples para concentração de aproximadamente 5,5 %-p de MgO e temperatura de 1223°C (Figura 4.76), semelhante aos diagramas de fases encontrados na literatura

[110,121]. Nenhum composto ou solução sólida foi identificado, apenas as fases primárias e o líquido. Mas, comparado ao ponto de fusão do fluoreto de magnésio puro (1265°C), o sistema apresentou fase líquida em uma temperatura inferior.

Para o sistema $\text{MgF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a falta de dados no banco de dados do programa FactSage TM não permitiu o cálculo de um diagrama válido. Um problema semelhante ocorreu para o cálculo do diagrama $\text{MgF}_2\text{-CaO}$ que indicou a formação de solução sólida, o que não é descrito na literatura.

De acordo com o diagrama parcial de equilíbrio de fases do sistema $\text{MgF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, que considera concentrações de 0 %-p a 8 %-p de Al_2O_3 e $T < 1300^\circ\text{C}$ [110], a alumina e o fluoreto de magnésio não formaram solução sólida e o sistema apresentou um eutético simples a 1250°C (Figura 4.77). O mesmo autor apresentou um diagrama parcial de equilíbrio de fases do sistema $\text{MgF}_2\text{-CaO}$, considerando concentrações de até 14 %-p de CaO e $T < 1300^\circ\text{C}$ [110]. Neste caso, também foi indicado que o sistema possui um eutético simples a 1208°C e não forma solução sólida ou outro composto (Figura 4.78).

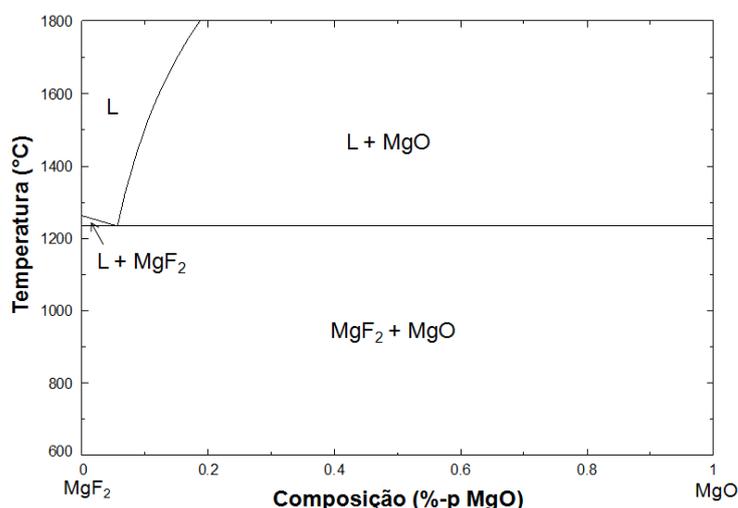


Figura 4.76 Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema $\text{MgF}_2\text{-MgO}$ calculado utilizando-se o software FactSage TM.

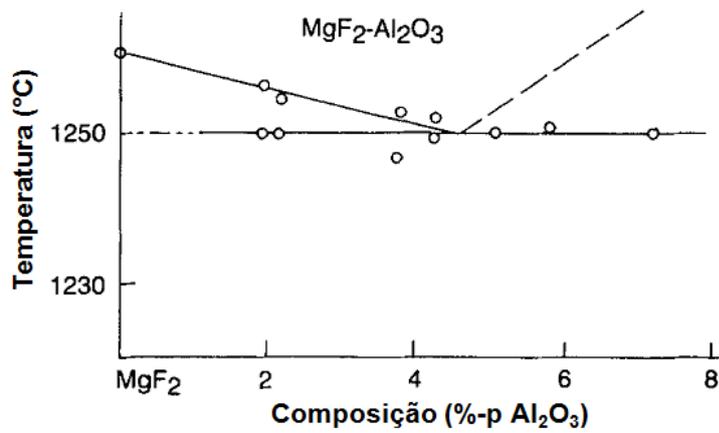


Figura 4.77 Diagrama parcial de equilíbrio de fases para o sistema $\text{MgF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [110].

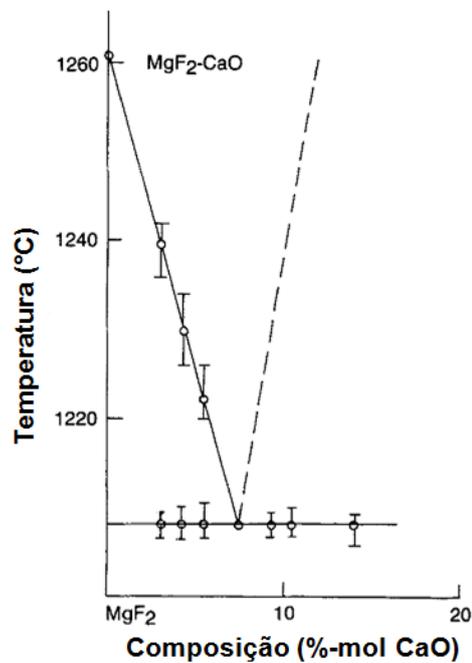


Figura 4.78 Diagrama parcial de equilíbrio de fases para os sistema $\text{MgF}_2\text{-CaO}$ [110].

Por causa das dificuldades mencionadas anteriormente no cálculo dos diagramas binários $\text{MgF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MgF}_2\text{-CaO}$ utilizando-se o FactSage TM, também não foi possível calcular os diagramas de equilíbrio dos sistemas ternários e do quaternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-MgF}_2$. Além disto, não foi

encontrado na literatura nenhum trabalho descrevendo o comportamento destes sistemas.

Os diagramas de fases apresentados anteriormente indicaram que a formação de fase líquida nos sistemas mais simples contendo MgF_2 só deve ocorrer acima de 1200°C . Algo semelhante foi observado no diagrama ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2$, onde se verificou a formação de líquida em $T > 1236^\circ\text{C}$ [120].

A hidrólise do MgF_2 é um processo que depende do tempo [114,115]. Para um aquecimento contínuo até 1400°C , como o utilizado nas medidas de E (taxa de $2^\circ\text{C}/\text{min}$), poderia coexistir as fases MgF_2 e CaF_2 . Neste caso, o diagrama binário $\text{MgF}_2\text{-CaF}_2$ aponta uma transformação eutética a 980°C [122]. No entanto, mesmo num aquecimento rápido da matriz até 800°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$), os resultados de difração de raios X indicaram que o MgF_2 se converteu em CaF_2 (resultados não apresentados neste trabalho).

Como observou-se uma diminuição do módulo elástico (E) em $T > 1000^\circ\text{C}$, o que seria uma forte evidência da presença de fase líquida (Figura 4.64), a interação do CaF_2 com o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ deve ter resultado na formação de líquido em temperaturas mais baixas. Adicionalmente, como a redução de E foi pronunciada, o líquido deve apresentar baixa viscosidade. Este comportamento foi coerente com a literatura, pois fases líquidas geradas a partir de fluoretos possuem viscosidade muito menor que de sílicatos [119].

Devido a formação de fase líquida a partir de 1000°C , observou-se uma nova aceleração da reação de espinelização e, conseqüentemente, um aumento significativo da expansão (Figura 4.67). Como a fase líquida seria constituída principalmente pelos fluoretos, possivelmente ocorreu um aumento da difusão dos íons F^- na alumina, enquanto os íons Mg^{2+} e Ca^{2+} foram consumidos na formação de espinélio, CA_2 e CA_6 , como indicado pela composição de fases dos concretos após a queima a 1200°C e 1500°C (Figura 4.70).

Com base na discussão apresentada anteriormente foi possível compreender as transformações observadas nas curvas de módulo elástico a quente (Figura 4.64) e o mecanismo de atuação do MgF_2 nos concretos

refratários. As transformações apresentadas na Figura 4.64 são explicadas a seguir:

- (1) De 150°C a 360°C – redução de E devido à decomposição das fases hidratadas do cimento de aluminato de cálcio, principalmente C_3AH_6 e AH_3 . Este comportamento foi confirmado pela análise da composição de fases da matriz entre 110°C e 800°C (Figura 4.71a-b). Quantidades semelhantes de hidratos de cimento foram formadas para os dois concretos (6 %-p CAC) e a diferença entre os valores iniciais de E deve-se ao teor de água e, conseqüentemente, a porosidade após secagem a 110°C (Figura 4.69).
- (2) De 360°C a 600°C – durante as etapas de mistura, cura e secagem a reação entre a água/vapor de água e a magnésia deve ter resultado na formação de $Mg(OH)_2$. A decomposição do hidróxido de magnésio ocasionou uma redução adicional de E. Além disto, a decomposição dos hidratos de cimento e da brucita foi acompanhada por um aumento da porosidade (Figura 4.69).
- (3) De 800°C a aproximadamente 1025°C – aumento significativo de E devido à formação de espinélio e a sinterização no estado sólido. O MgF_2 e CaF_2 aceleraram a reação de estado sólido entre MgO e Al_2O_3 . Os difratogramas de raios-X do concreto e matriz corroboram esta hipótese, pois se observou um aumento da intensidade dos picos de $MgAl_2O_4$ entre 800 e 1000°C (Figura 4.70 e Figura 4.71).
- (4) De 1025°C a 1400°C – redução de E devido à formação de uma fase líquida transiente e aos efeitos negativos da expansão acetuada. A reação do CaF_2 com os três óxidos do sistema (Al_2O_3 - MgO - CaO) resultou na formação de um líquido, que promoveu a sinterização e a formação de $MgAl_2O_4$, CA_2 e CA_6 . Uma maior queda percentual de E foi observada para o concreto contendo MC (Figura 4.65a), pois os teores elevados de impurezas desta fonte de MgO provavelmente resultaram numa quantidade maior de líquido.
- (5) De 1400°C a 50°C – aumento de E devido à solidificação da fase líquida remanescente e enrijecimento da estrutura.

(6) Segundo ciclo – redução regular de E com o aumento da temperatura, devido ao enfraquecimento das ligações químicas, e continuação do processo de sinterização. Como indicado na Figura 4.65b, os valores de E a 1400°C são superiores aos observados no primeiro ciclo (Figura 4.64a), confirmando o caráter transiente do líquido formado.

Uma seqüência esquemática do mecanismo de atuação do MgF_2 em concretos do sistema Al_2O_3 - MgO - CaO é apresentada na Figura 4.79. O processo de hidrólise do MgF_2 durante o aquecimento resultou na formação de HF (gás), que foi adsorvido preferencialmente na Al_2O_3 e CaO . A reação do HF com a alumina resultou na formação de vacâncias catiônicas que aceleraram a espinelização, enquanto a reação deste ácido e o CaO promoveu a precipitação do CaF_2 . Em temperaturas mais elevadas, o CaF_2 sofreu hidrólise resultando em ácido fluorídrico, que também foi adsorvido pela alumina, favorecendo a formação de vacâncias catiônicas. Finalmente, acima de 1000°C, a reação no sistema Al_2O_3 - MgO - CaO - CaF_2 promoveu a formação de um líquido que acelerou ainda mais a espinelização.

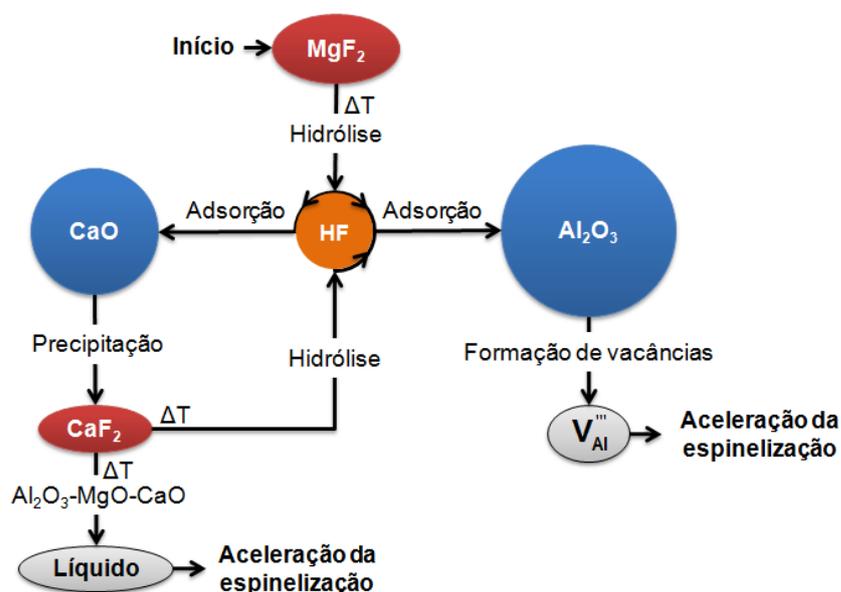


Figura 4.79 Mecanismo proposto para a atuação do MgF_2 em concretos refratários do sistema Al_2O_3 - MgO - CaO .

4.2.3.2 Concretos aluminosos contendo magnésia e boro-magnésio

Em sistemas simples, como misturas estequiométricas de Al_2O_3 e MgO , a adição de B_2O_3 induz a formação de espinélio [38]. Trata-se de um mecanismo de mineralização mediado por fase líquida. Inicialmente, o líquido contendo boro dissolve o MgO ($T \geq 1000^\circ\text{C}$) e, em temperaturas mais elevadas, o Al_2O_3 ($T \geq 1100^\circ\text{C}$), resultando na precipitação de MgAl_2O_4 [38].

No caso de concretos refratários o mecanismo de atuação dos mineralizadores pode ser significativamente alterado. Considerando-se este aspecto avaliou-se o efeito da adição de 1 %-p de uma fonte de borato de magnésio em concretos refratários alumina-magnésia ligados por CAC. De acordo com a literatura, esta fonte de borato de magnésio pode ocasionar a formação de espinélio em temperaturas menores que as usuais e também promover a aceleração desta reação [107].

As curvas de E em função da temperatura para concretos contendo 1 %-p de uma fonte de boro-magnésio e fontes de MgO distintas (SM ou MC) são apresentadas na Figura 4.80. No estágio inicial de aquecimento, observou-se uma redução dos valores de E característica de concretos contendo CAC (região I, Figura 4.80), enquanto de 400 a 950°C a diminuição do módulo elástico foi muito pequena (região II, Figura 4.80). A adição de boro-magnésio resultou num aumento de E para $T > 950^\circ\text{C}$, mas a partir de $\sim 1125^\circ\text{C}$ o líquido gerado acarretou uma redução dos valores de E (região III e IV, Figura 4.80). Finalmente, durante o resfriamento, a solidificação do líquido e da estrutura resultou em um aumento significativo da rigidez (região V, Figura 4.80).

De acordo com as curvas de variação percentual de E o comportamento dos concretos foi muito semelhante até 950°C (região I, Figura 4.81a), mas acima desta temperatura observou-se um maior aumento percentual de E para o concreto SM-6CB (região II, Figura 4.81a). O teor mais elevado de impurezas da magnésia cáustica promoveu a formação de uma quantidade maior de líquido que contribuiu para diminuição de E . Por outro lado, durante o resfriamento, a solidificação do líquido resultou em maior ganho percentual do módulo elástico para a composição MC-6CB (Figura 4.81a).

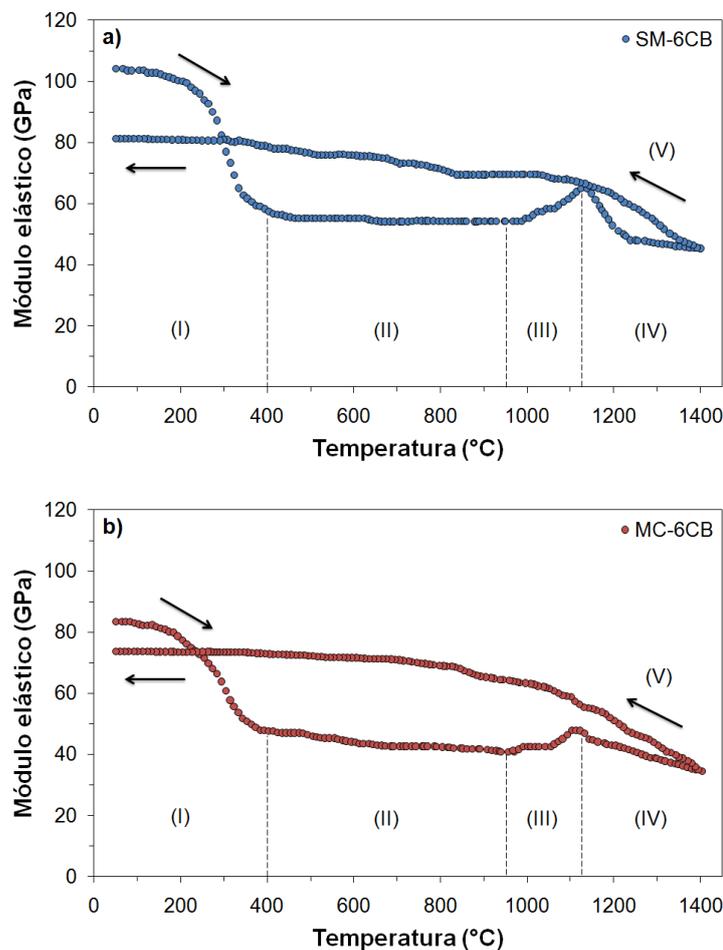


Figura 4.80 Módulo elástico em função da temperatura para os concretos contendo 1%-p de boro-magnésio e: (a) sínter de magnésia (SM-6CB); (b) magnésia cáustica (MC-6CB). Os números I a V indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados.

A avaliação do segundo ciclo térmico de medidas de E indicou um comportamento semelhante para os dois materiais (Figura 4.81b). Durante o aquecimento, observou-se uma diminuição de E a partir de uma temperatura relativamente baixa (~ 500°C), possivelmente associada a alterações na fase vítrea que se solidificou durante o resfriamento do primeiro tratamento térmico (região I, Figura 4.81b). Os valores de E a 1400°C foram próximos aos observados no primeiro ciclo, indicando que o líquido não foi consumido na formação de solução sólida ou fases mais refratárias, mas provavelmente

permaneceu na estrutura e solidificou-se novamente durante o resfriamento (região II, Figura 4.81b).

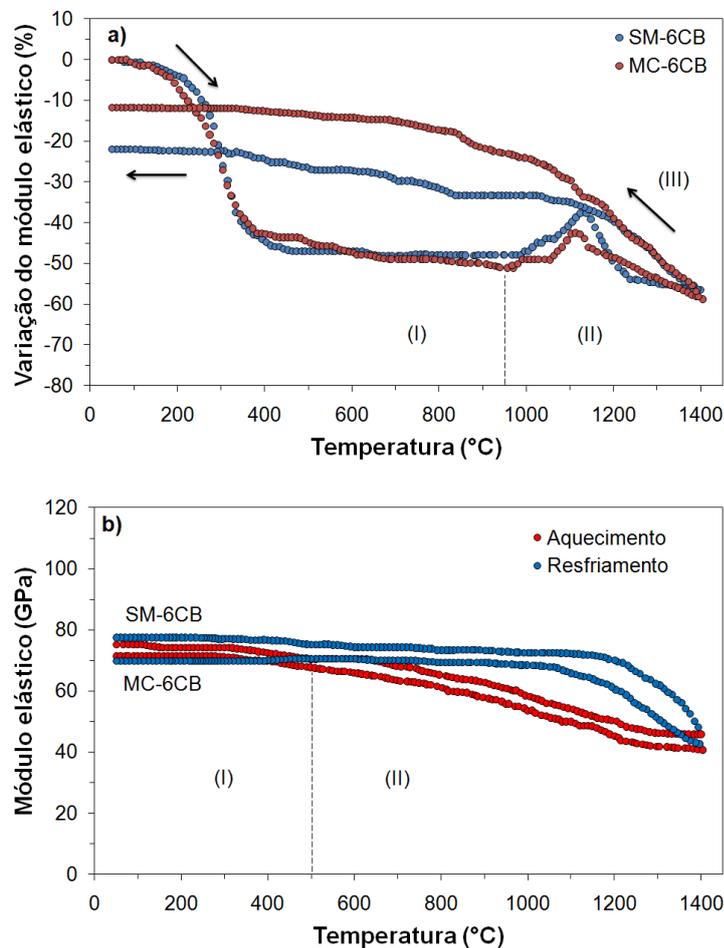


Figura 4.81 Variação percentual do módulo elástico (a) e segundo ciclo térmico de medidas de E em função da temperatura para os concretos contendo 1%-p de boro-magnésio e sínter de magnésia (SM-6CB) ou magnésia cáustica (MC-6CB). Os números I a III indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados.

Apesar do boro presente na fase líquida apresentar grande tendência de volatilização acima de 1000°C, as medidas de E para o segundo ciclo indicaram que isto não ocorreu (Figura 4.80d). O B_2O_3 é um óxido formador de rede com baixo ponto de fusão. Sua estrutura não é formada apenas por unidades triangulares BO_3 (no plano, o átomo de boro pode ser considerado

como ocupando o centro de um triângulo equilátero cujos vértices são ocupados por átomos de oxigênio) [123], mas apresenta grupos estruturais maiores chamados anéis boroxol (B_3O_3), gerados a partir da conexão de três triângulos BO_3 [124]. A rede é constituída de anéis boroxol orientados aleatoriamente e conectados por átomos de oxigênio. Estes grupos estruturais maiores dificultam a cristalização do B_2O_3 resultando na formação de fase vítrea durante o resfriamento. Além disto, o CaO , MgO e Al_2O_3 , atuam como modificadores de rede em vidros de borato e podem favorecer a formação destes anéis boroxol [125,126,127].

Os resultados de difração de raios X dos concretos após os dois ciclos de medidas de E indicou a formação de C_3B ($Ca_3B_3O_6$), $MgAl_2O_4$ e CA_6 (Figura 4.82). A fonte de boro aparentemente reagiu com o CaO proveniente da decomposição do cimento. É importante ressaltar que a formação de CA_6 não se completou para os testes realizados até a $1400^\circ C$.

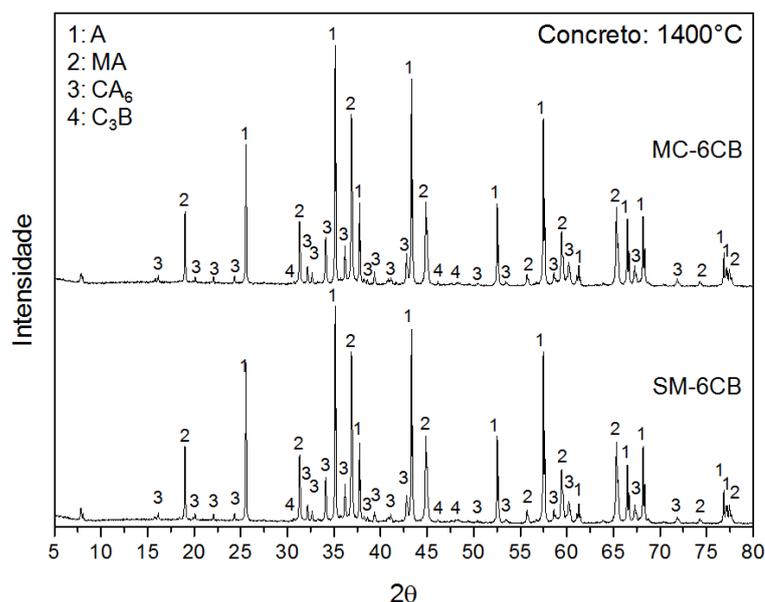


Figura 4.82 Difratomogramas de raios X dos concretos contendo 1 %-p de boro-magnésio e sínter de magnésia (SM-6CB) ou magnésia cáustica (MC-6CB) após o segundo ciclo de medidas de E até $1400^\circ C$. Fases: (1) A; (2) MA; (3) CA_6 e (4) C_3B , onde A = Al_2O_3 ; C = CaO ; M = MgO e B = B_2O_3 .

A variação linear causada pela formação de CA_2 , $MgAl_2O_4$ e CA_6 foi avaliada por meio do teste de expansão térmica (Figura 4.83). Até $1000^\circ C$ a expansão foi linear e reversível, enquanto para $T > 1000^\circ C$ notou-se uma expansão elevada em comparação com as composições SM-6C1S e MC-6C1S. A taxa de variação dimensional indicou claramente dois picos de expansão: o primeiro associado ao $MgAl_2O_4$ e o segundo ao CA_6 (Figura 4.83b). Quando comparado aos concretos contendo microssílica, a adição de boro-magnésio resultou numa antecipação considerável da temperatura de formação de $MgAl_2O_4$ (de $1200^\circ C$ para $1000^\circ C$) e CA_6 (de $1400^\circ C$ para $1300^\circ C$). Além disto, a maior reatividade da magnésia cáustica favoreceu a sinterização, resultando uma diminuição da expansão devido à espinelização.

A adição desta fonte de boro-magnésio foi responsável pela formação de $MgAl_2O_4$ e CA_6 em temperaturas menores que as usuais (Figura 4.83b), mas também prejudicou a densificação. Além disto, a expansão acentuada e a retração, devido à formação de fase líquida, favoreceram a nucleação de trincas, mais pronunciadas no concreto MC-6CB (Figura 4.84).

Como a adição de BM antecipou a formação de CA_6 , esta fase também contribuiu para o aumento da rigidez dos concretos (Figura 4.80). Entretanto, a taxa de variação dimensional indicou que as transformações microestruturais só se concluíram acima de $1400^\circ C$ (Figura 4.83b). Por isto, os concretos também foram avaliados após a queima até $1500^\circ C$ utilizando-se um patamar de 5 horas.

A porosidade dos concretos aumentou continuamente com a temperatura de queima (Figura 4.85a). Os resultados da variação percentual da porosidade indicam as faixas de temperatura onde houve maiores mudanças (Figura 4.85b). Primeiro, entre $110-650^\circ C$, uma variação acentuada da porosidade foi observada devido à decomposição dos hidratos de cimento de $Mg(OH)_2$. Mas, entre $1000-1200^\circ C$ e $1200-1500^\circ C$, também se verificou um aumento considerável da porosidade devido as reações expansivas de formação de $MgAl_2O_4$ e CA_6 (Figura 4.80). Neste último caso, a utilização de MC reduziu a taxa de formação de poros, principalmente associados à formação de espinélio.

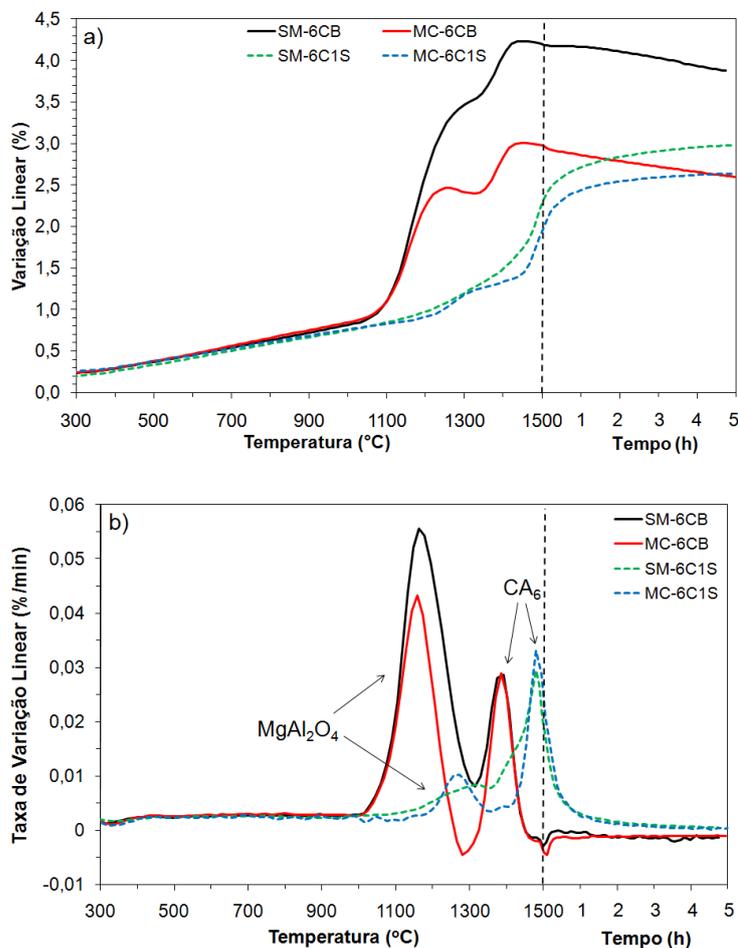


Figura 4.83 Expansão térmica (a) e taxa de variação dimensional (b) em função da temperatura e tempo para os concretos contendo 1%-p de boro-magnésio e sínter de magnésia (SM-6CB) ou magnésia cáustica (MC-6CB). Os resultados obtidos para as composições SM-6C1S e MC-6C1S foram adicionados como uma referência para comparação.

A composição de fases do concreto SM-6CB foi avaliada após a queima em diferentes temperaturas (800°C, 1000°C, 1200°C e 1500°C) utilizando-se patamar de 5hs. Após a queima a 800°C, as principais fases identificadas foram: Al_2O_3 , MgO , C_3B , $C_{12}A_7$ e CA (Figura 4.86a). A única fonte de boro identificada foi o C_3B . A formação de espinélio só foi observada após a queima a 1000°C, onde também se detectou a formação de CA_2 (Figura 4.86b). Para queima a 1200°C, ocorreu um aumento significativo da intensidade dos picos

de MgAl_2O_4 e CA_2 enquanto em temperaturas mais elevadas observou-se a cristalização de CA_6 (Figura 4.86c-d).

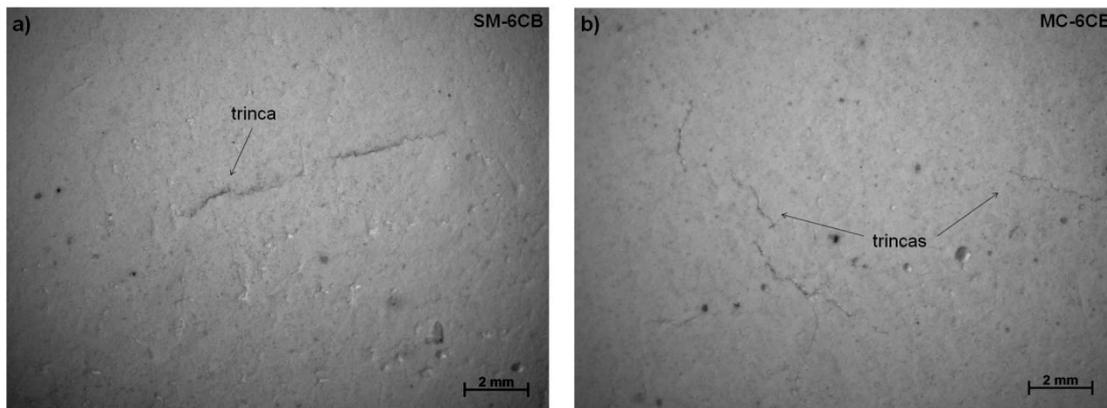


Figura 4.84 Imagem da superfície das amostras obtidas após o segundo ciclo do teste de módulo elástico a quente: a) SM-6CB e b) MC-6CB.

O efeito da adição de boro-magnésio na fração mais reativa do concreto foi verificado por meio da matriz da composição SM-6CB, onde considerou-se apenas as partículas $< 100 \mu\text{m}$ (Tabela 4.10). Após a secagem a 110°C , foi identificado dois boratos de magnésio (M_3B e M_2B) e fases hidratadas do CAC (AH_3 , C_3AH_6) (Figura 4.87a). Com o aumento da temperatura ocorreu à formação de C_3B , enquanto os boratos de magnésio não foram mais identificados (Figura 4.87b-c). A partir de 1000°C , notou-se um aumento contínuo na intensidade dos picos de espinélio, mas a quantidade pequena de Al_2O_3 na matriz avaliada não favoreceu a cristalização de CA_2 e CA_6 em $T > 1200^\circ\text{C}$ (Figura 4.87c-e). Conforme demonstrado anteriormente, cálculos da energia livre de Gibbs indicaram que a alumina deve ser consumida preferencialmente na formação de espinélio, conseqüentemente, a composição normalizada do binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ torna-se mais rica em CaO, favorecendo a cristalização de fases como o C_{12}A_7 .

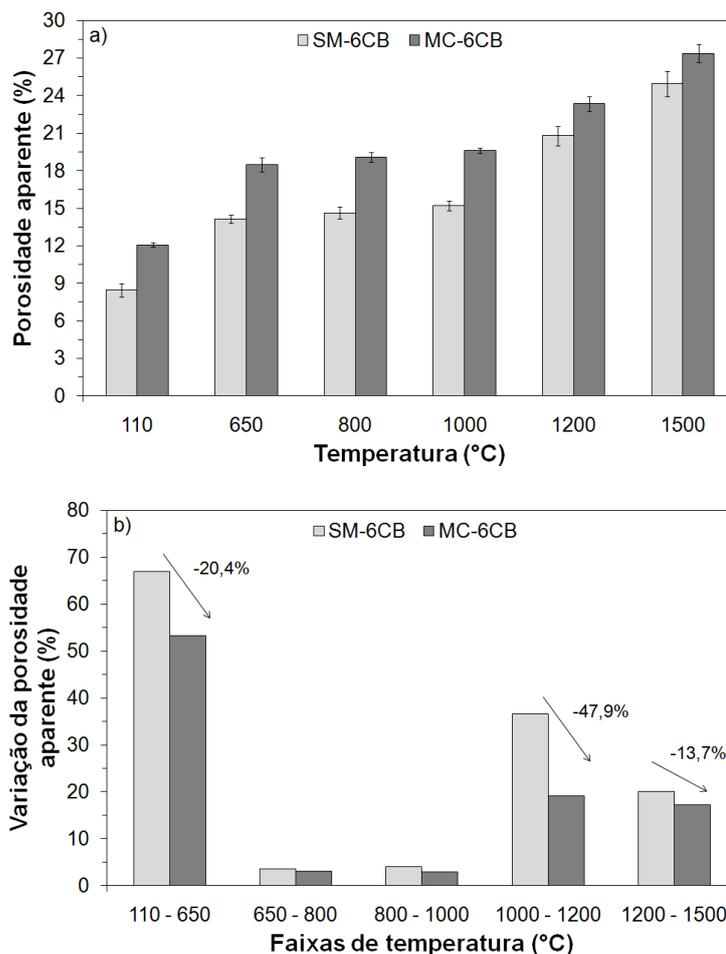


Figura 4.85 Porosidade aparente (a) e variação percentual da porosidade (b) em função da temperatura de queima para os concretos contendo e 1 %-p de boro-magnésio e sínter de magnésia (SM-6CB) ou magnésia cáustica (MC-6CB).

De acordo com os resultados de difração de raios X da matriz, em temperaturas baixas não ocorreu nenhuma interação entre a fonte de boro-magnésio e os demais óxidos presentes na matriz (Figura 4.87a). Sendo assim, a redução do módulo elástico (E) durante o estágio inicial de aquecimento ocorreu principalmente devido à decomposição dos hidratos de cimento (região I, Figura 4.80). Não foi identificado a presença de $Mg(OH)_2$ na matriz, possivelmente devido a sua pequena quantidade e baixa cristalinidade. No entanto, sua decomposição entre $350^{\circ}C$ e $600^{\circ}C$, também deve ter contribuído

para a redução do módulo elástico, principalmente para o concreto MC-6CB (região I e II, Figura 4.80).

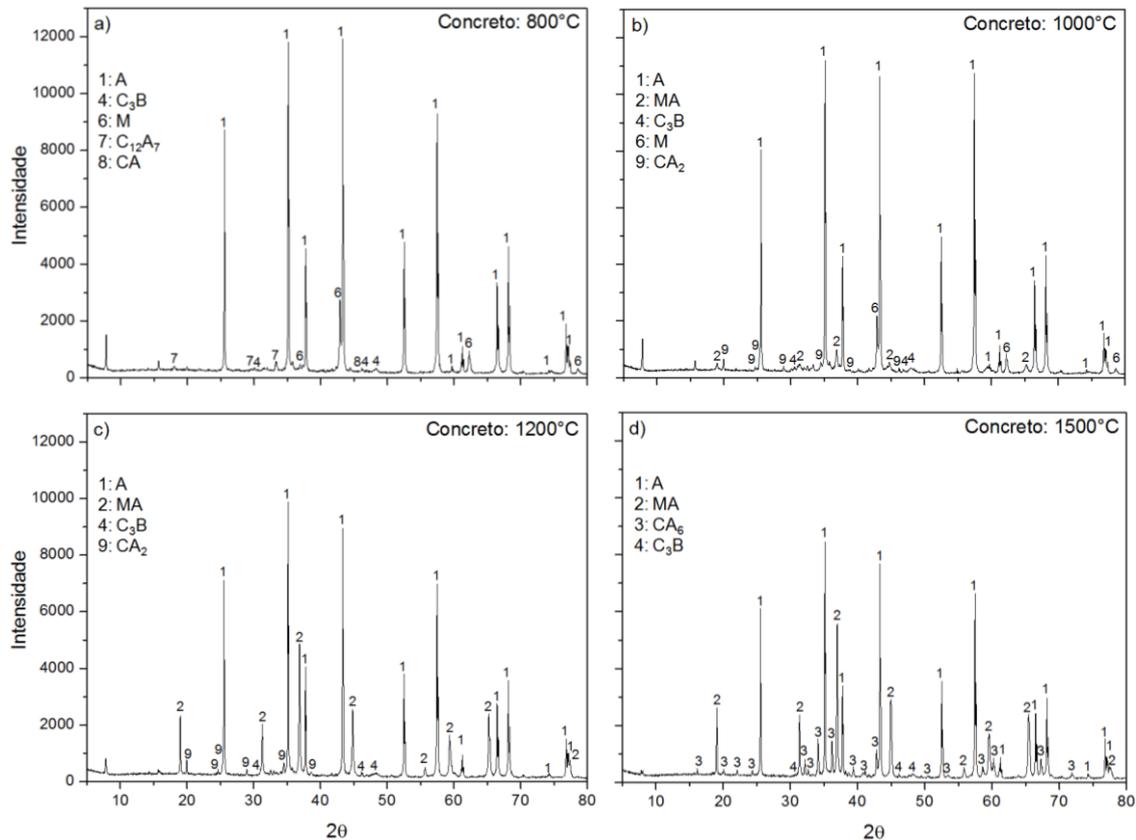


Figura 4.86 Difratomogramas de raios X do concreto contendo SM-6CB após tratamento térmico em diferentes temperaturas (800°C, 1000°C, 1200°C e 1500°C). Fases: (1) A; (2) MA; (3) CA₆; (4) C₃B; (6) M; (7) C₁₂A₇; (8) CA e (9) CA₂, onde A = Al₂O₃; C = CaO; M = MgO e B = B₂O₃.

Tabela 4.10 Composição da matriz (partículas <100 μm) do concreto SM-6CB.

Matérias-primas	%-p
	SM-6CB
Alumina reativa (CL370)	35
Cimento de aluminato de cálcio (Secar 71)	30
Sínter de magnésia (SM)	30
Fonte de boro-magnésio (B)	5

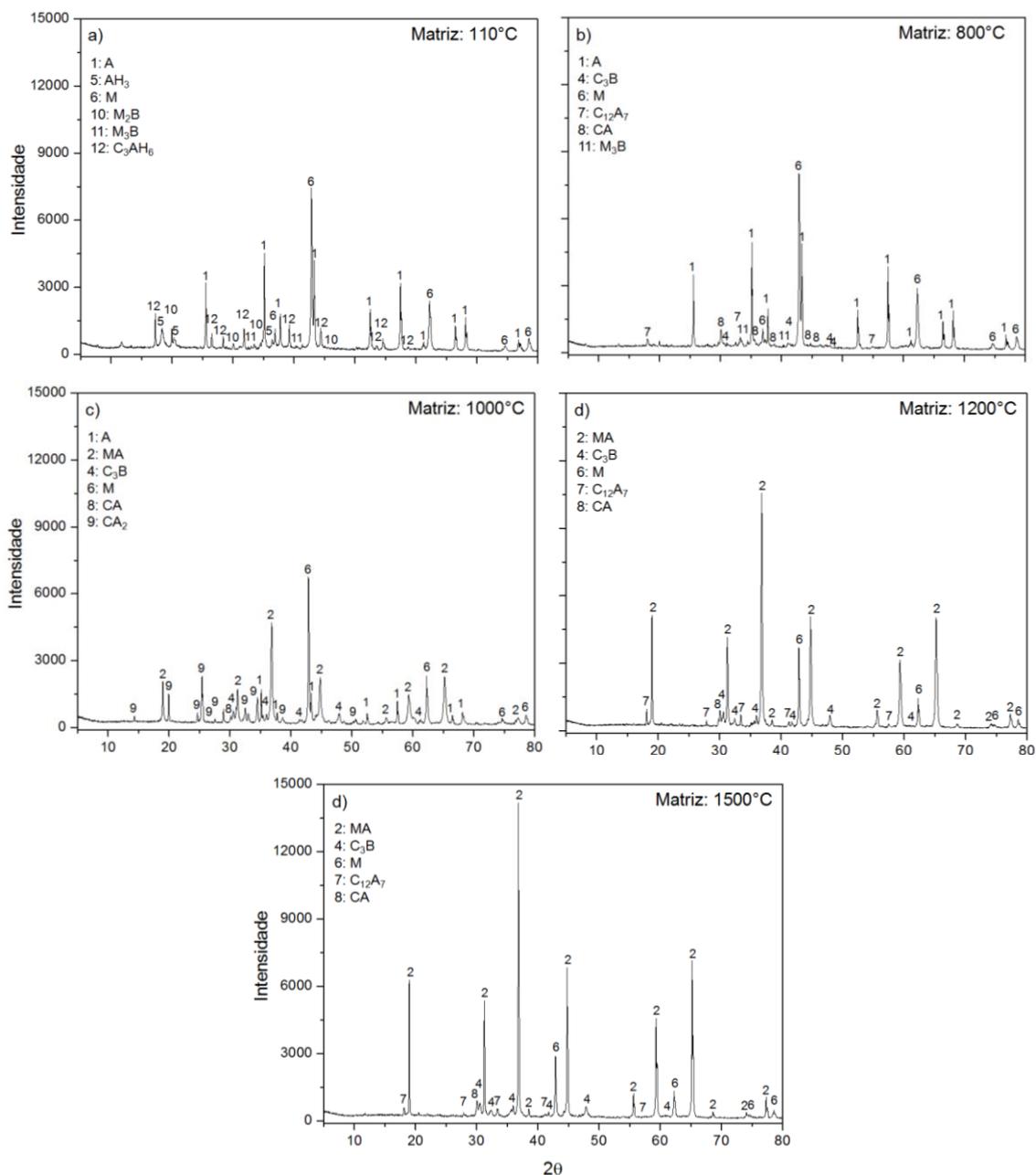


Figura 4.87 Difratoigramas de raios X da matriz do concreto SM-6CB após secagem a 110°C (a) e queima em diferentes temperaturas (b-e). Fases: (1) A; (2) MA; (3) CA₆; (4) C₃B; (5) AH₃; (6) M; (7) C₁₂A₇; (8) CA; (9) CA₂; (10) M₂B; (11) M₃B e (12) C₃AH₆ e, onde A = Al₂O₃; C = CaO; M = MgO; B = B₂O₃ e H = H₂O.

Parte dos boratos de magnésio (M₃B e M₂B) foi consumida na formação de Ca₃B₃O₆ a 800°C (Figura 4.86a, Figura 4.87b), mas esta fase não deve ter

afetado significativamente o módulo elástico. Uma vez que os resultados de E não apresentaram nenhuma evidência de líquido a 800°C a cristalização do C_3B deve ter ocorrido devido a uma reação de estado sólido. A formação de CA_2 e $MgAl_2O_4$ foi observada após a queima a 1000°C (Figura 4.86b, Figura 4.87c) e, somado aos efeitos de sinterização, normalmente acarreta num ganho de rigidez [60].

A intensidade dos picos de difração do CA_2 e $MgAl_2O_4$ aumentou consideravelmente entre 1000°C e 1200°C, indicando um aumento da quantidade destas fases (Figura 4.86b-c). Em temperaturas elevadas, o módulo elástico dos concretos foi mais fortemente influenciado pela presença de fase líquida, mas simultaneamente ocorreram fenômenos que normalmente contribuem para o aumento da rigidez, como por exemplo, a formação de CA_6 e a sinterização (Figura 4.86d).

A adição de microsilica em concretos alumina-magnésia aumenta a força motriz para formação de $MgAl_2O_4$ devido a formação de fase vítrea [21]. De forma semelhante, a formação de líquido nas composições contendo boro-magnésio acelerou a espinelização e a 1500°C todo o MgO já havia sido consumido (Figura 4.86d). Além disto, o C_3B funde de forma congruente a 1480°C [105] e, por isto, resultou numa quantidade maior de líquido. No entanto, durante o resfriamento, ocorreu novamente a cristalização de C_3B (Figura 4.86d, Figura 4.87e). É importante ressaltar que embora estes fenômenos sejam esperados para a queima dos concretos a 1500°C, como no caso dos resultados de DRX do concreto e matriz, as medidas do módulo elástico foram realizadas apenas até 1400°C (Figura 4.80).

A fim de compreender melhor a formação da fase líquida em temperaturas elevadas, resultados de difração de raios X e termogravimetria da fonte de boro-magnésio são apresentados a seguir. Os picos mais intensos foram associados aos boratos $Mg_2B_2O_5$ e $Mg_3B_2O_6$ (Figura 4.88), também presentes na matriz do concreto SM-6CB a 110°C (Figura 4.87a). Apesar do B_2O_3 apresentar baixo ponto de fusão (~450°C [128]) e tendência a volatilização em temperaturas elevadas, a análise termogravimétrica da fonte

de boro-magnésio apresentou uma perda de massa inferior a 1%, indicando que seus constituintes são relativamente estáveis até 1000°C (Figura 4.89).

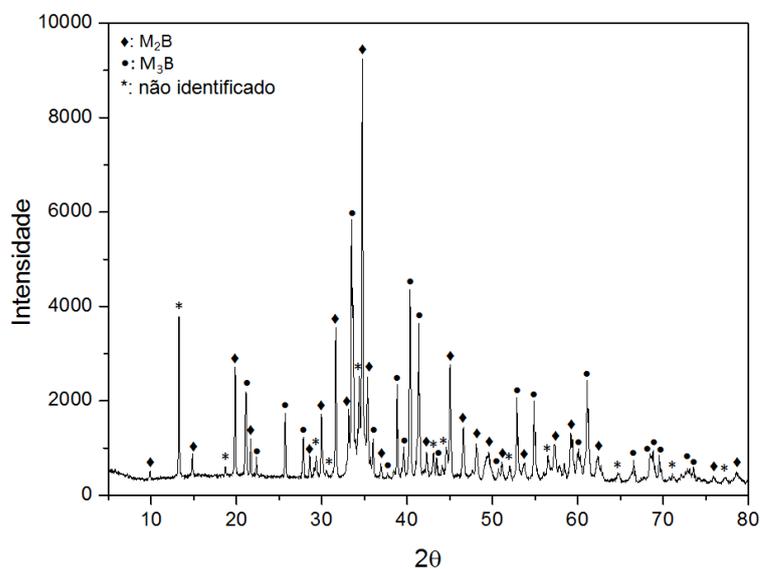


Figura 4.88 Difratoograma de raios X da fonte de boro-magnésio utilizada como mineralizador. Fases: M = MgO e B = B₂O₃.

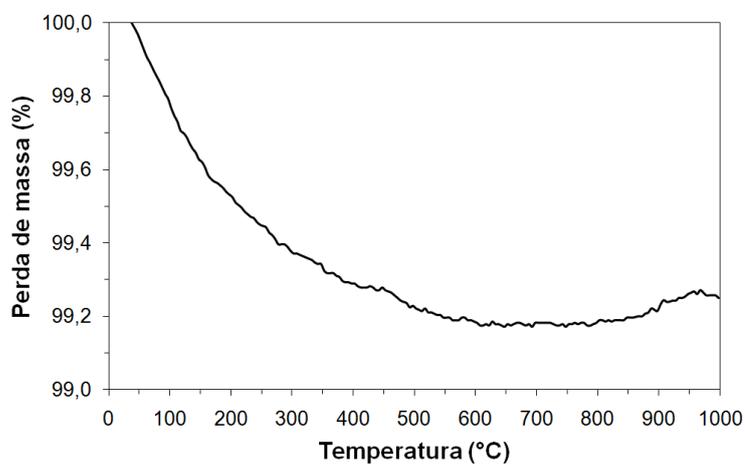


Figura 4.89 Perda de massa em função da temperatura para a fonte de boro-magnésio utilizada como mineralizador. Taxa de aquecimento 10°C/min.

De acordo com o diagrama de equilíbrio MgO-B₂O₃ os boratos de magnésio Mg₂B₂O₅ e Mg₃B₂O₆ fundem de forma congruente a 1355°C e 1403°C, respectivamente (Figura 4.90). Sendo assim, a perda de massa

observada no teste de termogravimetria (Figura 4.89) deve estar associada a alguma umidade residual contida no material.

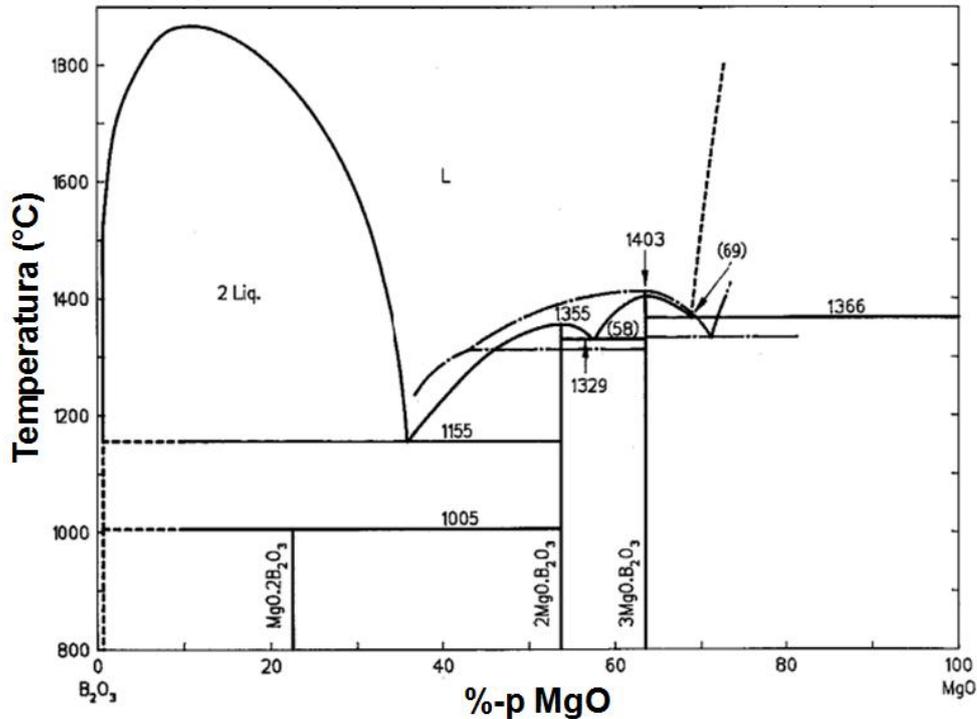


Figura 4.90 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema B_2O_3 -MgO [105].

Considerando-se as fases identificadas nos resultados de difração de raios X da fonte de boro-magnésio (M_2B e M_3B) e a massa molecular dos óxidos constituintes ($MgO = 40,3$ g/mol; $B_2O_3 = 69,6$ g/mol) foi possível estimar que, independente da proporção entre os dois boratos de magnésio, a massa correspondente ao MgO foi superior à massa de B_2O_3 . Como nos concretos adicionou-se 1 %-p de boro-magnésio, a massa de B_2O_3 não ultrapassou 0,5 %-p.

Com base no teor de B_2O_3 (< 0,5 %-p), MgO (6 %-p) e CaO (1,8 %-p, devido ao CAC) presente nos concretos, avaliou-se a composição de fases do sistema CaO-MgO- B_2O_3 utilizando-se o programa FactSage TM. Os cortes isotérmicos do diagrama deste sistema a 800°C, 1000°C, 1200°C e 1500°C são apresentados na Figura 4.91. A composição normalizada dos concretos refratários foi representada pelo ponto P (72,3 %-p MgO, 21,7 %-p CaO e 6 %-p B_2O_3), indicando que numa condição de equilíbrio era esperado a

coexistência de MgO, CaO e $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ até 1200°C . Para teores de até 10 %-p de B_2O_3 (área hachurada azul + vermelha), a grande maioria das composições resultaria na formação de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, enquanto a pequena área hachurada na cor vermelha indica as formulações onde a fase $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ também seria formada no equilíbrio a 800°C (Figura 4.91a). Nenhum composto ternário ou solução sólida foi indicado, o que está de acordo com a literatura [129].

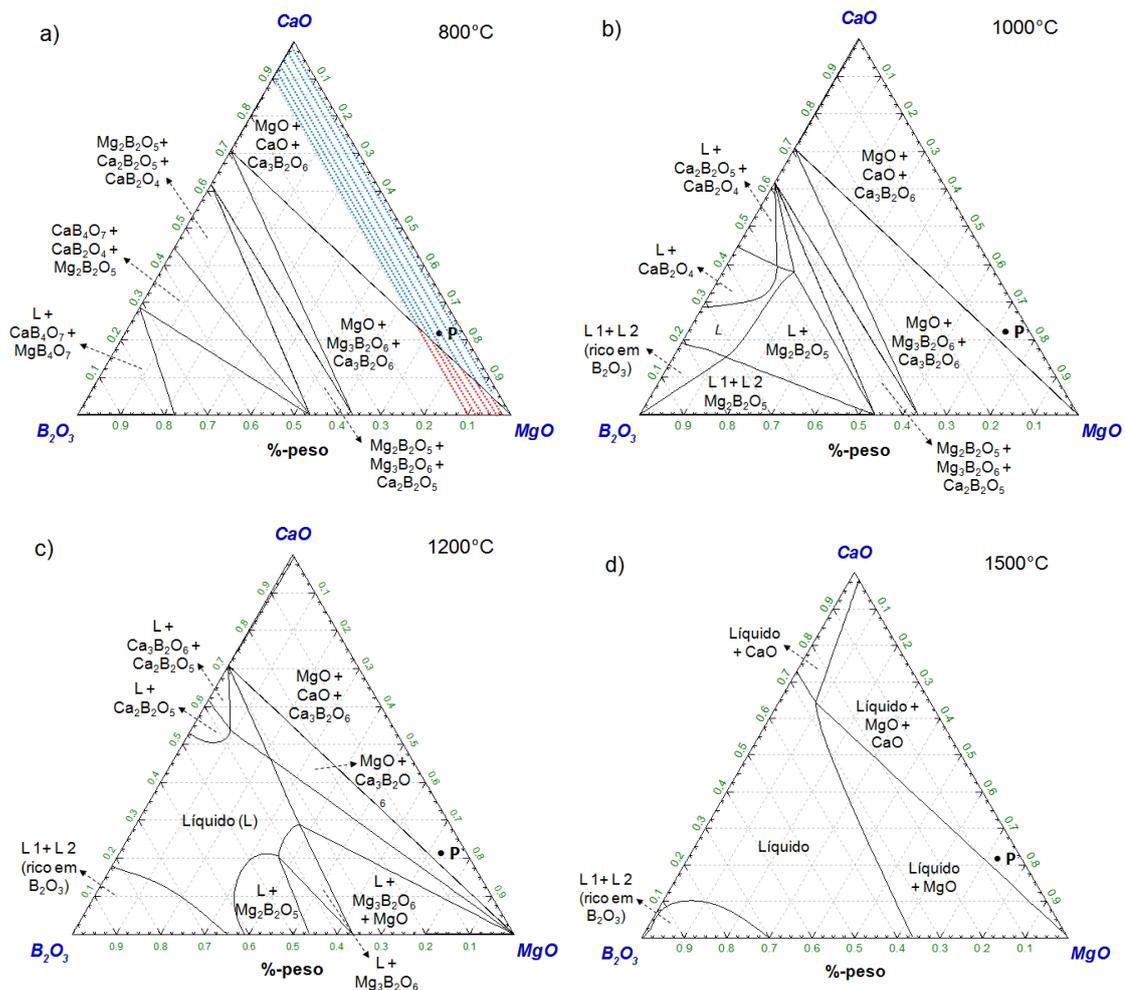


Figura 4.91 Diagramas isotérmicos do sistema CaO-MgO-B₂O₃ obtidos a partir do programa FactSage TM: a) 800°C ; b) 1000°C ; c) 1200°C e d) 1500°C . A composição do concreto foi representada pelo ponto P (72,3 %-p MgO, 21,7 %-p CaO e 6 %-p B₂O₃) e a área hachurada na cor vermelho em (a) indica as formulações onde a fase $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ também seria formada no equilíbrio para composições contendo até 10 %-p de B₂O₃ (área hachurada azul + vermelho).

Para o sistema ternário CaO-MgO-B₂O₃, a composição representada pelo ponto P está contida numa região com a presença de líquido somente na temperatura de 1500°C (Figura 4.91d). Isto porque o composto C₃B apresenta fusão congruente a 1480°C [105]. Sendo assim, a formação de líquido em temperaturas menores, indicado pelas medidas de E (Figura 4.80), foi gerado a partir da reação entre o boro-magnésio remanescente (que não foi consumido na formação de C₃B) e os demais óxidos do sistema. Mas, como os diagramas binários CaO-B₂O₃, MgO-B₂O₃ e Al₂O₃-B₂O₃ indicam que o limite de solubilidade destes óxidos no B₂O₃ é pequeno [122], a fase líquida deve ser constituída principalmente por B₂O₃.

A adição de boratos de magnésio deve resultar num efeito de aceleração das transformações semelhante ao observado para o B₂O₃. Kiss *et al.* [130] avaliou o efeito da adição de 2,5 a 20 %-p B₂O₃ em misturas equimolares de MgO:Al₂O₃ (1:1) entre 1150-1450°C. Os autores observaram um aumento considerável da taxa de formação de espinélio, pois o líquido de borato acomodou os íons Mg²⁺ e aumentou sua mobilidade, favorecendo a precipitação de espinélio na superfície da alumina, sem recobrir completamente seus grãos. Os resultados também sugeriram que mesmo com a formação do líquido, o Al₂O₃ possuía maior afinidade pelo MgO que pelo B₂O₃. Entretanto, para teores elevados de B₂O₃ ocorreu a precipitação de uma pequena quantidade de Mg₃B₂O₆. Uma investigação mais recente indicou também que a 1000°C a magnésia foi dissolvida no líquido de borato e a espinelização ocorreu na superfície do Al₂O₃. Em temperaturas mais elevadas (1100°C), o líquido molhou todos os grãos levando a uma posterior dissolução do Al₂O₃ e precipitação de MgAl₂O₄. Tais observações sugeriram que a aceleração da reação de espinelização também ocorreu devido à dissolução e precipitação [38]. A ilustração deste mecanismo é apresentada na Figura 4.92.

De acordo com cálculos termodinâmicos, o MgAl₂O₄ é a fase mais estável no sistema MgO-Al₂O₃-B₂O₃, sendo observado a partir de 1000°C, enquanto o Mg₃B₂O₆ é identificado acima de 1200°C [131]. Bhattacharya *et al.* [38] indicaram que em misturas estequiométricas de MgO e Al₂O₃ (razão molar 1:1) a adição de teores de B₂O₃ superiores que 1,5%-p resultou na formação

deste borato de magnésio, prejudicando a espinelização. Entretanto, em sistemas contendo CaO, como os concretos avaliados neste estudo, um comportamento distinto pode ser esperado. Os resultados de DRX do concreto e matriz SM-6CB (Figura 4.86 e Figura 4.87) e os cortes isotérmicos do diagrama do sistema CaO-MgO-B₂O₃ (Ponto P; Figura 4.91) indicaram que não ocorreu a formação de Mg₃B₂O₆. O CaO apresentou maior afinidade pelo B₂O₃ que os demais óxidos (MgO e Al₂O₃). Um dos fatores que possivelmente contribuíram para este comportamento foi a elevada reatividade do CaO gerado na decomposição dos hidratos do cimento. Desta forma, com a adição de B₂O₃, espera-se que ocorra preferencialmente a formação de C₃B para concretos contendo cimento.

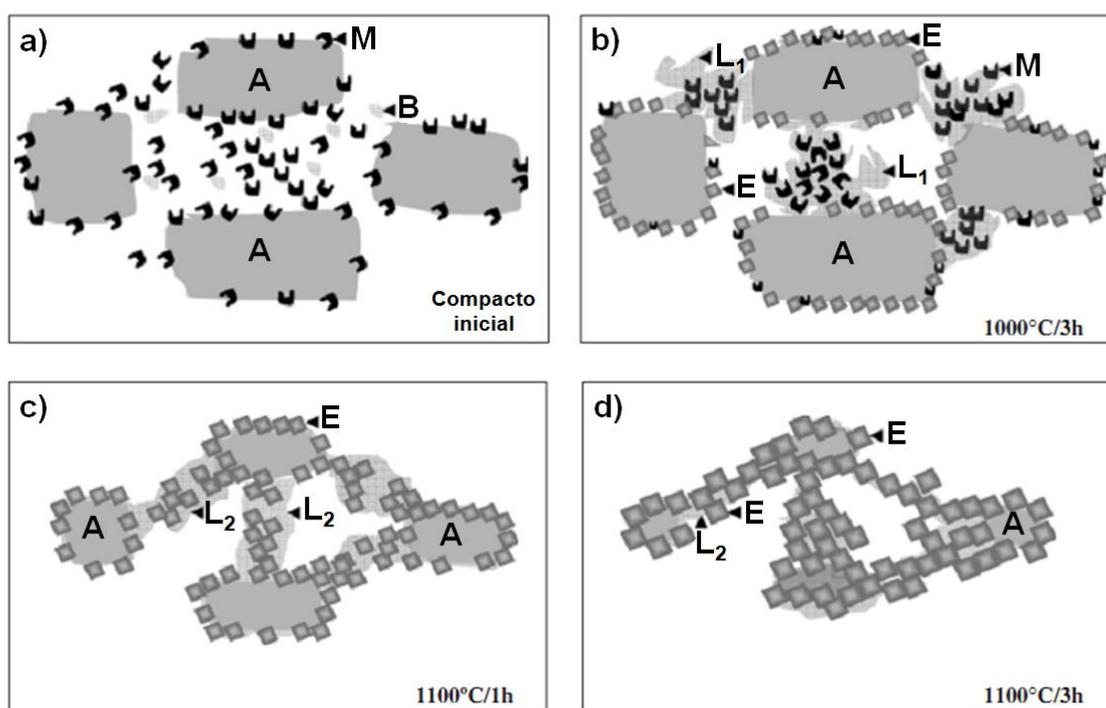


Figura 4.92 Representação esquemática do mecanismo de mineralização: (a) partículas finas de MgO e B₂O₃ dispersas entre grãos de alumina, (b) dissolução do MgO no líquido de borato e formação de espinélio na superfície do Al₂O₃, (c) dissolução da alumina no líquido contendo B e Mg, molhando todos os grãos e precipitando MgAl₂O₄, (d) retração da alumina e crescimento do espinélio formando uma rede. E = MgAl₂O₄; B = B₂O₃; M = MgO; A = Al₂O₃; L₁ = líquido de B₂O₃ e Mg e L₂= líquido contendo B₂O₃, Al e Mg [38].

No caso do B_2O_3 , a formação de líquido ocorre em temperaturas baixas ($450^\circ C$, [128]), enquanto as medidas de módulo elástico para o primeiro ciclo térmico indicaram que a fonte de boro-magnésio resultou na formação de líquido acima de $1000^\circ C$ (Figura 4.80). Além disto, foi verificado que modificações no mecanismo de atuação de mineralizadores podem ser esperadas para sistemas complexos como os concretos refratários.

Os resultados e a discussão apresentados anteriormente elucidaram alguns aspectos do mecanismo de atuação da fonte de boro-magnésio e das transformações microestruturais que ocorreram nos concretos. Uma síntese das conseqüências destas transformações no comportamento do módulo elástico destes materiais é apresentada a seguir (Figura 4.80):

- (1) Entre $50^\circ C$ e $400^\circ C$ – redução de E devido à decomposição dos hidratos do cimento, principalmente C_3AH_6 e AH_3 , observados na matriz dos concretos a $110^\circ C$ (Figura 4.87a).
- (2) $400^\circ C$ a $950^\circ C$ – redução regular de E devido ao enfraquecimento das ligações químicas e decomposição de $Mg(OH)_2$, não detectado no difratograma de raios X possivelmente por causa da pequena quantidade e baixa cristalinidade (Figura 4.87a).
- (3) $950^\circ C$ a $1125^\circ C$ – aumento de E devido à cristalização de CA_2 e $MgAl_2O_4$. O processo de sinterização no estado sólido também deve ter contribuído para o ganho de rigidez. A formação de C_3B em $T > 800^\circ C$ não afetou consideravelmente o módulo elástico.
- (4) $1125^\circ C$ a $1400^\circ C$ – redução de E como conseqüência da formação de líquido. Nesta faixa de temperatura também houve a formação de $MgAl_2O_4$ e CA_6 que foi acelerada devido à presença do borato de magnésio.
- (5) $1400^\circ C$ a $50^\circ C$ – aumento de E devido ao enrijecimento e solidificação do líquido. O teor mais elevado de Fe_2O_3 e SiO_2 na magnésia cáustica contribuiu para formação uma quantidade maior de líquido e, como conseqüência, resultou num maior ganho percentual de E (Figura 4.81a).

- (6) Segundo ciclo – redução de E durante o aquecimento associado à presença de líquido e, durante o resfriamento, a solidificação do mesmo promoveu um novo aumento da rigidez. No caso da queima em temperaturas mais elevadas (1550°C), a volatilização do B₂O₃ presente no líquido pode resultar na cristalização de fases mais refratárias e em uma melhoria do desempenho destes materiais.

4.2.3.3 Concretos aluminosos contendo magnésia e dióxido de titânio

De acordo com a literatura, a expansão associada à formação de MgAl₂O₄ inibe sua densificação [40]. Para contornar este problema, podem ser adicionados aditivos como o TiO₂ [40,39]. A utilização de titânia favorece a densificação tanto de sistemas simples (MgO+Al₂O₃) como de concretos refratários contendo baixo teor de CAC [132]. Recentemente, demonstrou-se que a adição de TiO₂ em concretos refratários do sistema Al₂O₃-MgO também acelerou a formação de espinélio e, na presença de sílica, antecipou tanto a formação de MgAl₂O₄ quanto CA₆ [107,108].

Considerando-se estes aspectos, avaliou-se o efeito da adição de 1%-p de TiO₂ em concretos refratários aluminosos ligados por CAC e contendo MgO. Duas fontes de magnésia com reatividades distintas (SM ou MC) foram empregadas com a finalidade de verificar o efeito conjunto do aditivo e do MgO na evolução do módulo elástico em função da temperatura.

As curvas de módulo elástico (E) em função da temperatura para os concretos contendo 1%-p de TiO₂ e fontes de magnésia distintas (SM ou MC) são apresentadas na Figura 4.93. Uma vez que a evolução E foi avaliada após a secagem a 110°C e os concretos são ligados por cimento de aluminato de cálcio (CAC), inicialmente (50-400°C) observou-se uma redução da rigidez devido à decomposição das fases hidratadas (região I, Figura 4.93). Para temperaturas entre 400°C e 1000°C a adição de TiO₂ não indicou nenhuma alteração significativa da rigidez e ocorreu apenas uma pequena diminuição dos valores de E (região II, Figura 4.93). Entretanto, para T > 1000°C observou-se um aumento do módulo elástico como consequência da formação

de ligações cerâmicas e da sinterização (região III, Figura 4.93). Durante o resfriamento observou-se um aumento da rigidez devido ao efeito da temperatura (região IV, Figura 4.93).

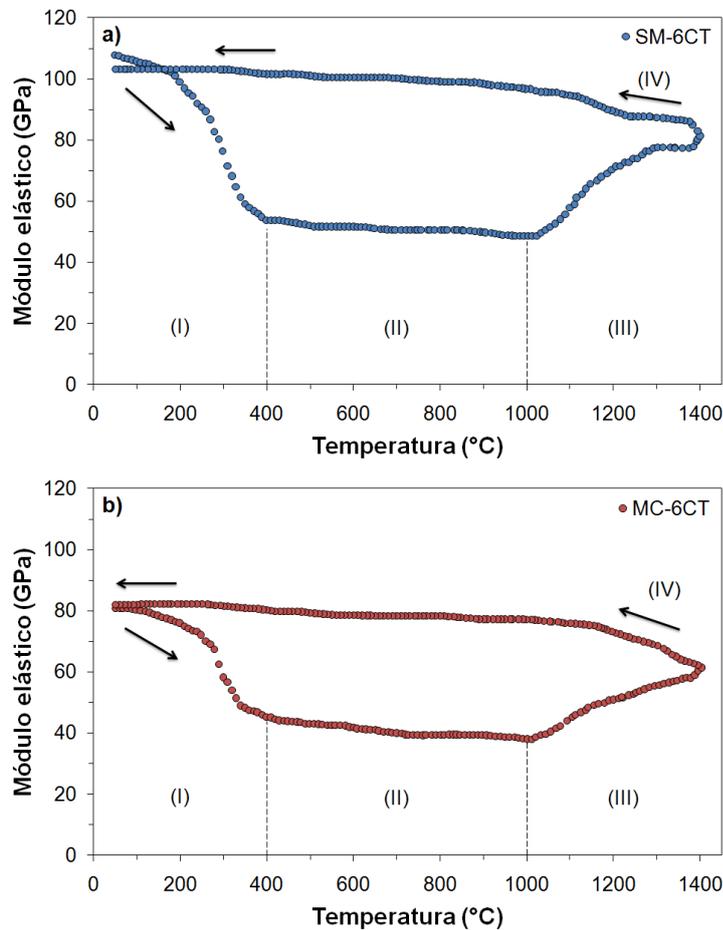


Figura 4.93 Módulo elástico em função da temperatura para os concretos contendo 1%-p de TiO_2 e: (a) sínter de magnésia (SM-6CT); (b) magnésia cáustica (MC-6CT). Os números I a IV indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados.

Apesar das diferenças entre os valores de E para os concretos SM-6CT e MC-6CT (Figura 4.93a-b), a curva de variação percentual indicou um comportamento muito semelhante para os dois materiais (Figura 4.94a). No entanto, durante o resfriamento, observou-se um ganho percentual ligeiramente mais pronunciado para a composição contendo MC. Os teores mais elevados de impurezas como Fe_2O_3 e SiO_2 presentes na magnésia cáustica

possivelmente favoreceram a formação de líquido, que no resfriamento solidificou contribuindo levemente para o aumento de E. Possivelmente, a quantidade de líquido a 1400°C foi pequena e não afetou significativamente a rigidez. As medidas de E para o segundo ciclo térmico confirmaram esta hipótese, pois observou-se um comportamento regular com a temperatura devido ao enfraquecimento das ligações químicas (Figura 4.94b).

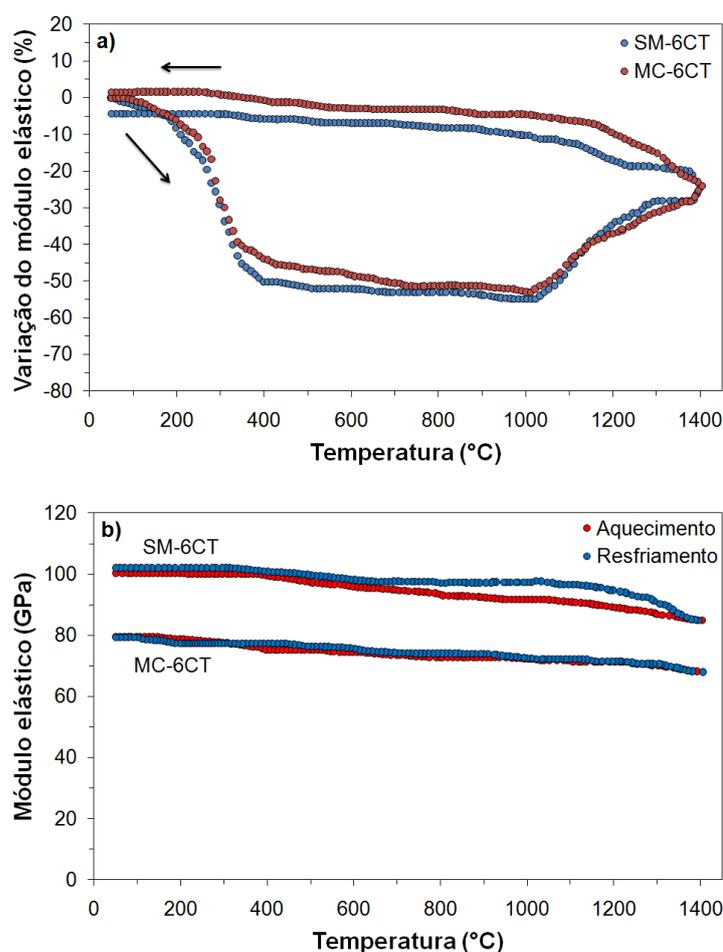


Figura 4.94 Variação percentual do módulo elástico (a) e segundo ciclo térmico de medidas de E em função da temperatura para os concretos contendo 1%-p de TiO_2 e sínter de magnésia (SM-6CT) ou magnésia cáustica (MC-6CT).

A composição de fases dos concretos após os dois ciclos de medidas de E indicou a formação de CaTiO_3 , MgAl_2O_4 e CA_6 (Figura 4.95). É importante observar que a 1400°C já foi verificada a formação de CA_6 .

Para verificar as reações expansivas em temperaturas elevadas e sua correlação com as transformações observadas nas medidas de módulo elástico, principalmente devido a formação de CA_2 , $MgAl_2O_4$ e CA_6 , avaliou-se a expansão térmica dos concretos (Figura 4.96). Até $1000^\circ C$ a expansão foi linear e reversível, mas para $T > 1000^\circ C$ observou-se um aumento mais acentuado da expansão (Figura 4.96a). Entretanto, a expansão total foi inferior à observada para as composições de referência contendo microssílica (SM-6C1S e MC-6C1S).

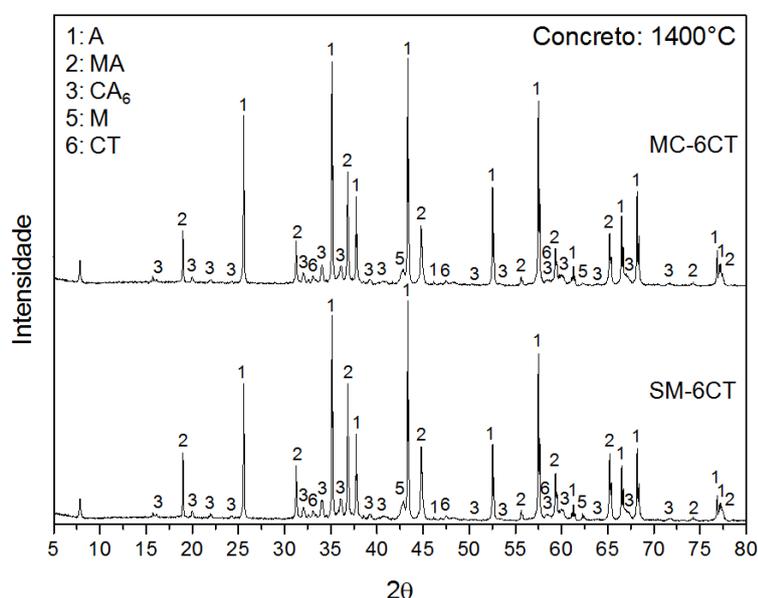


Figura 4.95 Difratomogramas de raios X dos concretos contendo fontes distintas de magnésia (SM ou MC) e 1 %-p de TiO_2 após o segundo ciclo do teste de módulo elástico a $1400^\circ C$. Fases: (1) A; (2) MA; (3) CA_6 ; (5) M e (6) CT, onde A = Al_2O_3 ; C = CaO; M = MgO e T = TiO_2 .

A derivada das curvas de expansão indicou três picos distintos, associados ao CA_2 , $MgAl_2O_4$ e CA_6 (Figura 4.96b). A formação destas fases contribuiu com o aumento da rigidez dos concretos (Figura 4.93). As composições de referência (SM-6C1S e MC-6C1S) apresentaram apenas os picos devido ao $MgAl_2O_4$ e CA_6 , pois a formação de fase vítrea associada à microssílica favoreceu a acomodação da expansão [21]. Em relação aos concretos de referência, as amostras SM-6CT e MC-6CT apresentaram picos

de $MgAl_2O_4$ mais intensos, evidenciando que ocorreu uma aceleração da espinelização. Entretanto, os resultados de expansão não indicaram uma redução da temperatura inicial de formação de $MgAl_2O_4$. A adição de TiO_2 também resultou numa elevada retração por sinterização, que inibiu a expansão das amostras devido a formação de CA_6 . Um pequeno vale também foi observado próximo a $1500^\circ C$, devido à retração e possivelmente à formação de líquido.

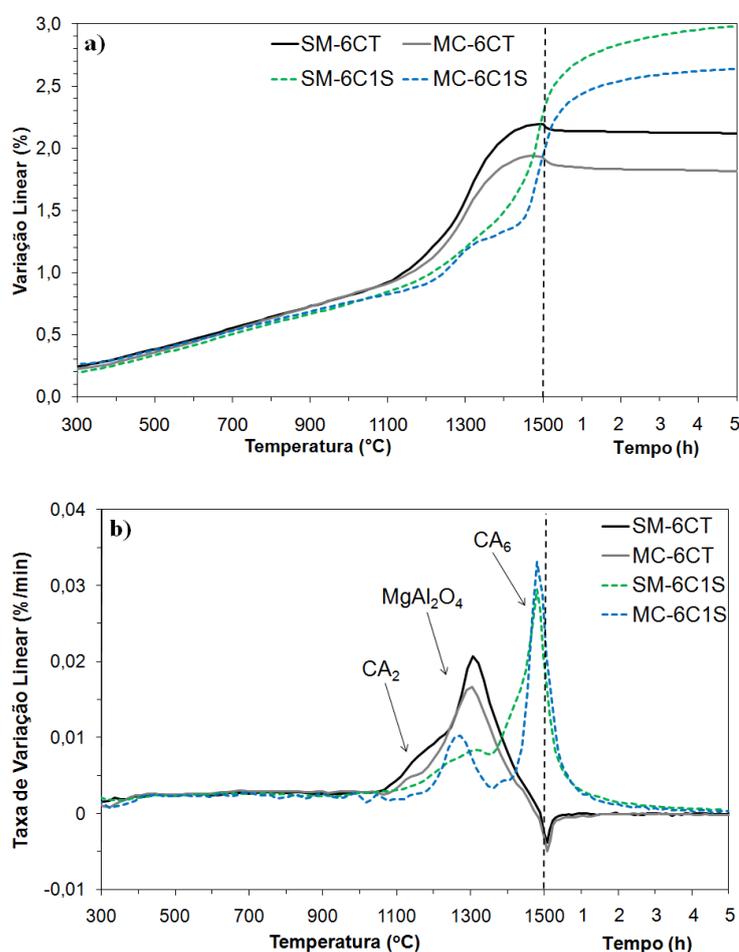


Figura 4.96 Expansão térmica (a) e taxa de variação dimensional (b) em função da temperatura e tempo para os concretos contendo 1%-p de TiO_2 e sínter de magnésia (SM-6CT) ou magnésia cáustica (MC-6CT). Os resultados obtidos para as composições SM-6C1S e MC-6C1S foram adicionados como uma referência para comparação.

A adição de MC reduziu consideravelmente a expansão do sistema (Figura 4.96). Sua maior área superficial específica e reatividade favoreceram a sinterização e a formação de espinélio [78,79]. Os concretos contendo TiO_2 apresentaram expansão total menor que a observada para as composições SM-6C1S e MC-6C1S (Figura 4.96a). Mesmo assim, a expansão e a retração observadas foram suficientes para ocasionar a formação de trincas (Figura 4.97). O concreto SM-6CT apresentou pequenas trincas isoladas (Figura 4.97a-b), enquanto as amostras da composição MC-6CT continha trincas maiores, bem como a coalescência destes defeitos (Figura 4.97c-d). Os menores valores de E para o concreto MC-6CT deve estar relacionada principalmente a maior nucleação e propagação de trincas (Figura 4.93).

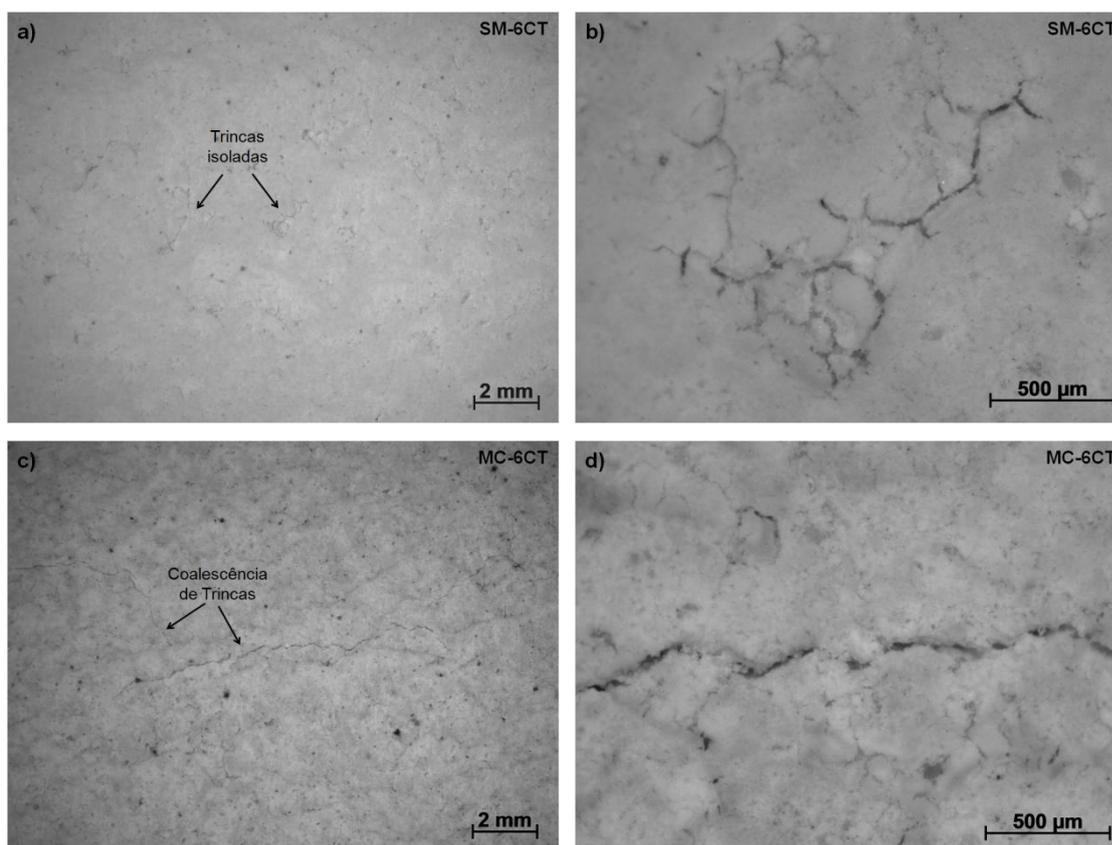


Figura 4.97 Imagem da superfície das amostras após o segundo ciclo de medidas de E para os concretos: (a e b) SM-6CT; (c e d) MC-6CT.

Um dos fatores que também pode ter contribuído para a formação de trincas nos concretos é a expansão térmica anisotrópica do titanato de cálcio.

Em relação à direção [100], a expansão térmica ao longo da direção [001] do CaTiO_3 é aproximadamente o dobro [133]. Pelo mesmo motivo, a formação de titatano de alumínio ou magnésio também pode resultar na formação de trincas durante o resfriamento [134,135].

As medidas de E ($T \leq 1400^\circ\text{C}$) não apresentaram evidências da formação de líquido, mas as curvas da taxa de variação dimensional para os concretos contendo TiO_2 indicaram uma elevada retração acima de 1400°C , característica da presença de fase líquida (Figura 4.93; Figura 4.96b). Por isto, o favorecimento inicial da espinelização ($T < 1400^\circ\text{C}$) deve estar associada principalmente ao aumento da concentração de defeitos, devido à incorporação de íons Ti^{4+} na rede da Al_2O_3 e MgO . Enquanto acima de 1400°C a formação de líquido pode ter favorecido a formação de solução sólida.

As medidas de módulo elástico foram realizadas até 1400°C , entretanto, as curvas de expansão linear indicaram que as transformações *in situ* se completaram apenas após a queima a 1500°C . Por isto os concretos foram avaliados após a queima em diferentes temperaturas utilizando-se um patamar de 5 horas.

Com o aumento da temperatura do tratamento térmico, observou-se um aumento contínuo da porosidade (Figura 4.98a). Estas alterações são mais facilmente visualizadas por meio dos resultados de variação percentual da porosidade (Figura 4.98b). Inicialmente ocorreu um aumento acentuado da porosidade devido à decomposição dos hidratos do cimento e brucita (110°C - 650°C , Figura 4.98b), que foi acompanhado por uma diminuição dos valores de E (Figura 4.93). Por outro lado, entre 1000°C e 1500°C , verificou-se também uma variação percentual da porosidade considerável devido a formação de CA_2 , MgAl_2O_4 e CA_6 enquanto o módulo elástico aumentou (Figura 4.93). Este comportamento indicou que o efeito positivo da formação de ligações cerâmicas contribuiu mais significativamente com a rigidez que o efeito negativo do aumento de porosidade. A utilização de magnésia cáustica promoveu uma diminuição considerável desta variação de porosidade, pois sua maior reatividade favoreceu a sinterização (Figura 4.98b).

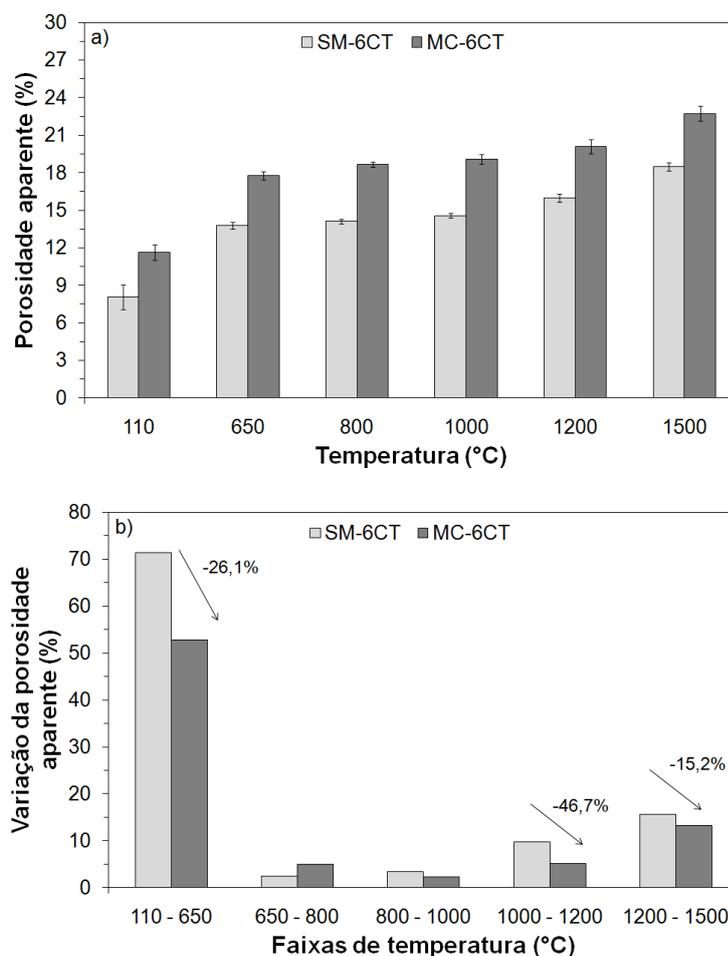


Figura 4.98 Porosidade aparente (a) e variação percentual da porosidade (b) em função da temperatura de queima para os concretos contendo e 1 %-p de TiO_2 e sínter de magnésia (SM-6CT) ou magnésia cáustica (MC-6CT).

A fim de compreender as transformações que ocorreram nos materiais, avaliou-se a composição de fases do concreto SM-6CT após a queima em diferentes temperaturas (800°C, 1000°C, 1200°C e 1500°C) utilizando-se um patamar de 5h. A titânia adicionada aos concretos reagiu preferencialmente com o CaO (proveniente do cimento) resultando na formação de perovskita (CaTiO_3 ; Figura 4.99a). Após a queima a 800°C também foram identificados os picos associados a Al_2O_3 , MgO, TiO_2 e C_{12}A_7 , indicando que a titânia não havia sido totalmente consumida na reação com o CaO. Picos de baixa intensidade devido a cristalização de MgAl_2O_4 foram detectados após a queima a 1000°C (Figura 4.99b). Ainda nesta temperatura o dióxido de titânio foi completamente

consumido na formação de perovskita e, a reação entre $C_{12}A_7$ e A resultou na cristalização de CA.

De acordo com a densidade teórica do óxido de cálcio ($\rho = 3,37 \text{ g/cm}^3$) e da titânia (rutilo; $\rho = 4,25 \text{ g/cm}^3$), a formação de perovskita resulta numa retração volumétrica:

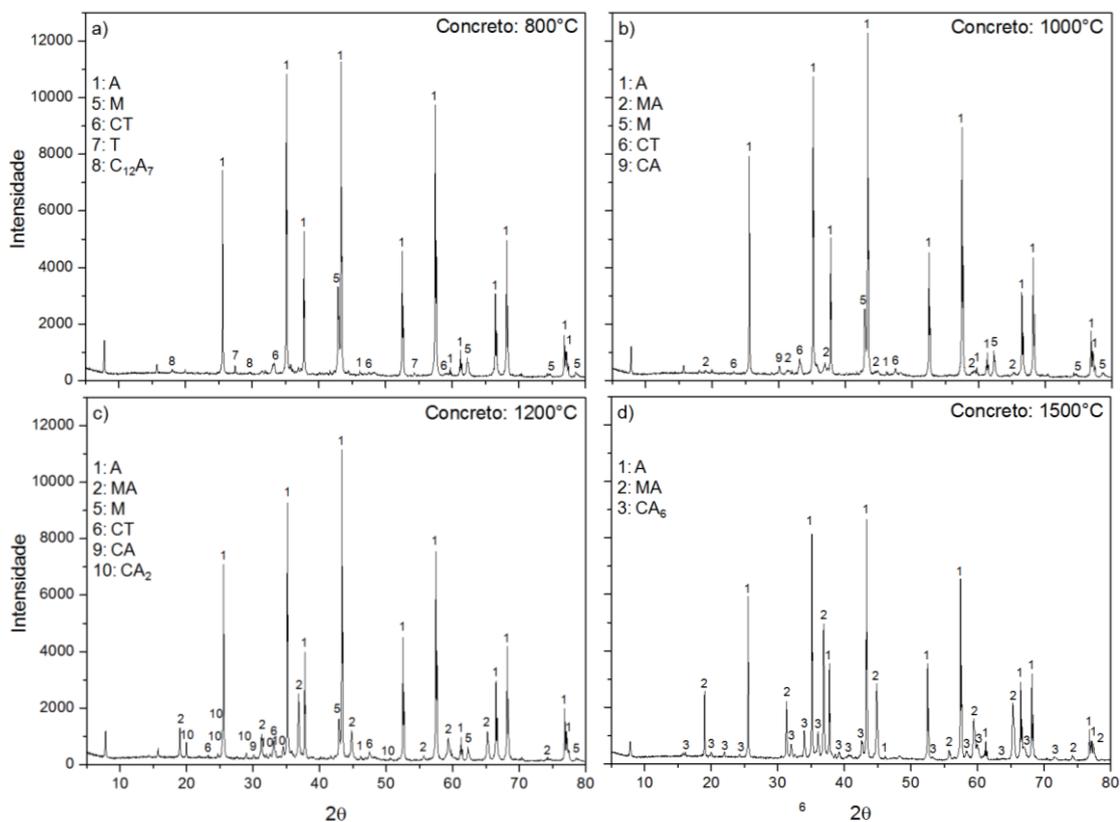


Figura 4.99 Difrátogramas de raios X do concreto SM-6CT após tratamento térmico em diferentes temperaturas (800°C, 1000°C, 1200°C e 1500°C). Fases: (1) A; (2) MA; (3) CA_6 ; (5) M; (6) CT; (7) T; (8) $C_{12}A_7$; (9) CA e (10) CA_2 , onde A = Al_2O_3 ; C = CaO; M = MgO e T = TiO_2 .

Como uma quantidade pequena desta fase deve ser gerada durante o aquecimento dos concretos até 1400°C, sua influência no módulo elástico não foi considerável (região II, Figura 4.93). Da mesma forma, a formação de CA

normalmente apresenta uma pequena retração (0,22%) e praticamente não afeta o módulo elástico [59].

A intensidade dos picos de $MgAl_2O_4$ aumentou significativamente para queima em temperaturas mais elevadas (Figura 4.99c-d), sendo que a 1500°C todo MgO presente já havia sido consumido. A 1200°C observou-se a formação de CA_2 enquanto o CA_6 foi observado apenas após a queima a 1500°C (Figura 4.99c-d). A perovskita ($CaTiO_3$) foi a primeira fase formada como resultado da adição de TiO_2 . Entretanto, esta não foi mais observada após a queima a 1500°C (Figura 4.99d), indicando que ocorreu a dissolução/incorporação do titânio na estrutura do Al_2O_3 e/ou $MgAl_2O_4$.

Para verificar as transformações na fração mais reativa do concreto onde ocorre a formação do espinélio, avaliou-se a matriz da composição SM-6CT considerando-se apenas as partículas <100µm (Tabela 4.11). A fonte de MgO não deve afetar consideravelmente a composição de fases, por isto foi avaliada apenas a formulação contendo sínter de MgO, mais comumente empregado em refratários. Após a secagem a 110°C identificou-se as fases: Al_2O_3 , MgO, TiO_2 , AH_3 e C_3AH_6 (Figura 4.100a). A queima em temperaturas mais elevadas resultou na decomposição das fases hidratadas do cimento e na cristalização de $CaTiO_3$ e $C_{12}A_7$ (Figura 4.100b). Mesmo no caso de teores mais elevados de titânia, este óxido reagiu preferencialmente com o CaO e a formação de $MgAl_2O_4$ só foi observada para $T > 1000^\circ C$ (Figura 4.100).

Tabela 4.11 Composição da matriz (partículas <100 µm) do concreto SM-6CT.

Matérias-primas	%-p
	SM-6CT
Alumina reativa (CL370)	35
Cimento de aluminato de cálcio (Secar 71)	30
Sínter de magnésia (SM)	30
Titânia (TiO_2)	5

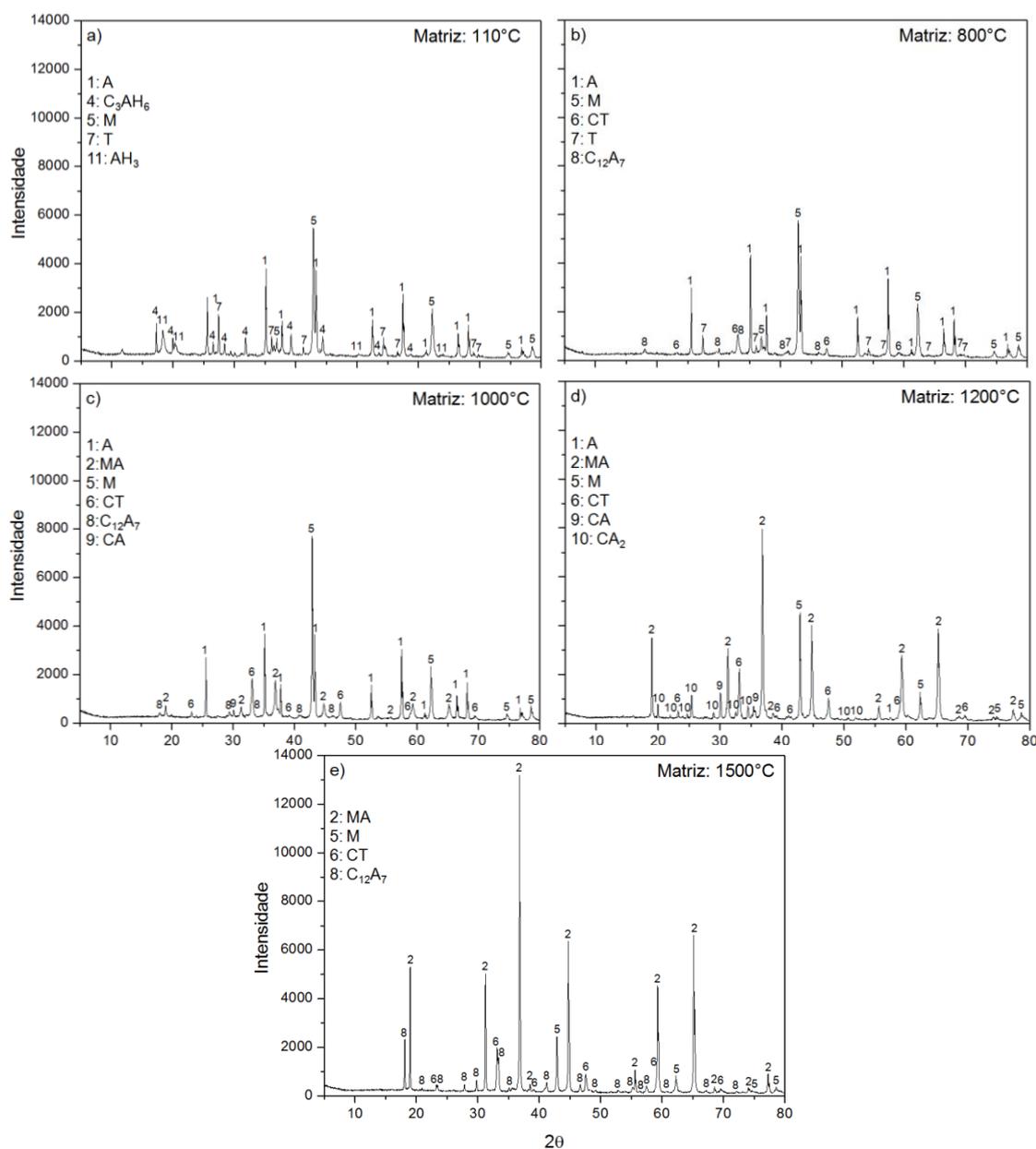


Figura 4.100 Difratomogramas de raios X da matriz do concreto SM-6CT após secagem a 110°C (a) e queima em diferentes temperaturas (b-e). Fases: (1) A; (2) MA; (3) CA_6 ; (4) C_3AH_6 ; (5) M; (6) CT; (7) T; (8) $C_{12}A_7$; (9) CA; (10) CA_2 e (11) AH_3 (onde A = Al_2O_3 ; C = CaO; M = MgO; T = TiO_2 e H = H_2O).

O TiO_2 adicionado aos concretos refratários apresentava-se na forma da fase rutilo (Figura 4.101), que é termodinamicamente mais estável e possui estrutura tetragonal, por isto não deve ter reagido com os componentes da matriz em temperaturas baixas (Figura 4.100a). Sendo assim, a redução de E

observada no estágio inicial do tratamento térmico ocorreu principalmente devido à decomposição das fases hidratadas do cimento (C_3AH_6 e AH_3) e da brucita (região I, Figura 4.93).

Em concordância com as fases identificadas nos concretos refratários, também ocorreu na matriz a cristalização de CA a 1000°C e CA_2 a 1200°C (Figura 4.100c-d). Entretanto, devido à quantidade reduzida de alumina (partículas $<100\ \mu\text{m}$) não ocorreu a formação de CA_6 (Figura 4.100e). Como o teor de TiO_2 na matriz foi mais elevado, sua interação com o sistema Al_2O_3 - MgO - CaO provavelmente resultou em fase líquida, que no resfriamento cristalizou formando $C_{12}A_7$. No sistema CaO - Al_2O_3 - TiO_2 por exemplo, espera-se a formação de fase líquida acima de 1368°C [136]. Adicionalmente, após a queima a 1500°C , os picos de $CaTiO_3$ apresentaram menor intensidade, confirmando que parte do TiO_2 foi consumido em outras reações.

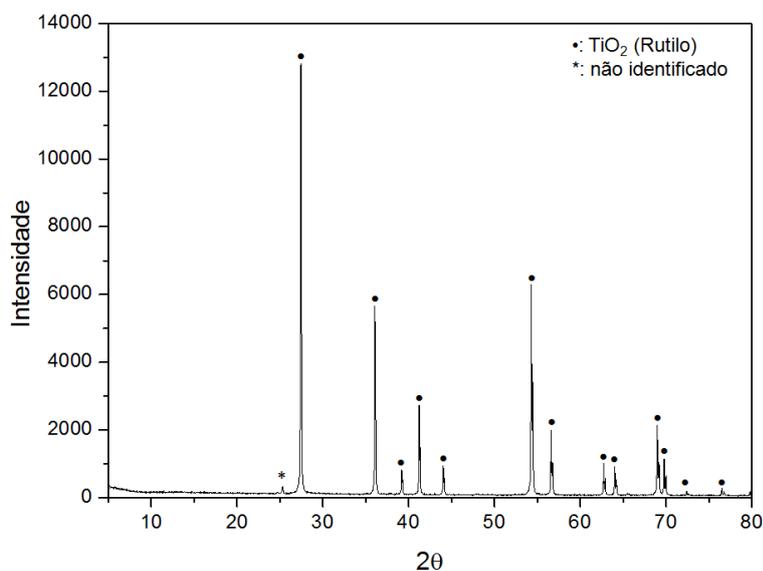


Figura 4.101 Difratograma de raios X do TiO_2 adicionado aos concretos.

A composição de fases do concreto e da matriz indicaram que o $CaTiO_3$ foi a única fase formada por meio da reação entre o TiO_2 e os demais componentes do sistema (Figura 4.99a, Figura 4.100b). Este comportamento indicou que o CaO possui maior afinidade pelo TiO_2 que o MgO ou Al_2O_3 , o que

foi confirmado pelos resultados de energia livre de Gibbs para a formação de fases nos sistemas CaO-TiO₂, MgO-TiO₂ e Al₂O₃-TiO₂ (Figura 4.102).

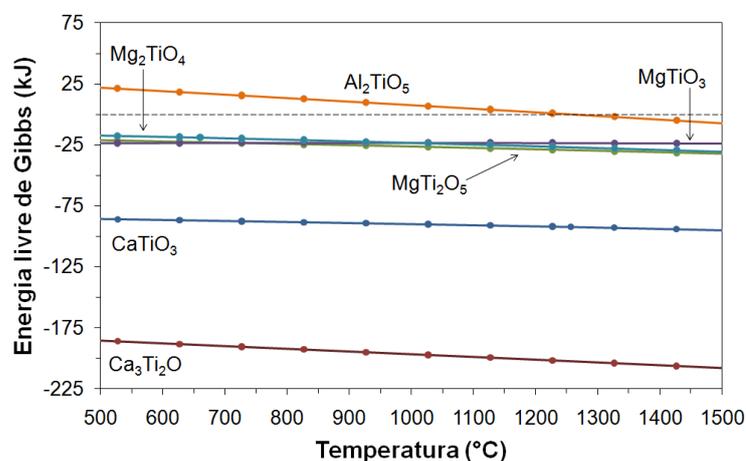


Figura 4.102 Energia livre de Gibbs para a formação de fases nos sistemas CaO-TiO₂, MgO-TiO₂ e Al₂O₃-TiO₂. Calculado utilizando-se o programa FactSage TM.

A solubilidade do TiO₂ no Al₂O₃ é muito limitada, mas a introdução de íons Ti⁴⁺ substituindo íons Al³⁺ resulta na formação de vacâncias catiônicas, que aumenta a velocidade de sinterização da alumina, podendo promover o crescimento dos cristais [137]. Em um sistema de alumina dopado com dióxido de titânio [138,139], espera-se que ocorra a precipitação de titanato de alumínio (Al₂TiO₅), mas este composto é instável abaixo de 1200°C e tende a se decompor em α-Al₂O₃ e TiO₂ (rutilo) por meio de uma reação eutetóide. Esta instabilidade está relacionada ao pequeno raio iônico do Al³⁺ (0,5 Å) ocupando sítios octaédricos, que acarreta a formação de uma estrutura cristalina distorcida [140].

O raio iônico do Ti⁴⁺ (0,61 Å) é próximo ao raio do Mg²⁺ (0,66 Å), assim este íon pode ser facilmente incorporado na rede cristalina do MgO como uma impureza substitucional [141]. Teores de até 1%-mol de Ti⁴⁺ podem ser completamente incorporados na estrutura do MgO, afetando apenas sua distância interplanar [142]. Abaixo do limite de solubilidade, a dissolução da titânia promove um aumento da concentração de vacâncias catiônicas,

enquanto o excesso de TiO_2 resulta na precipitação de Mg_2TiO_4 e no crescimento dos grãos de MgO [143].

Para a adição de teores relativamente baixos de TiO_2 (< 5 %-p) no sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, o espinélio é a fase mais estável [40,39,144,145]. Entretanto, compostos do tipo $\text{Mg}_x\text{Al}_{2(1-x)}\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}_5$ também podem ser detectados em pequenas quantidades [144]. De acordo com o sistema ternário $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ apresentado na Figura 4.103, estas fases são um tipo de solução sólida entre o Al_2TiO_5 e MgTi_2O_5 .

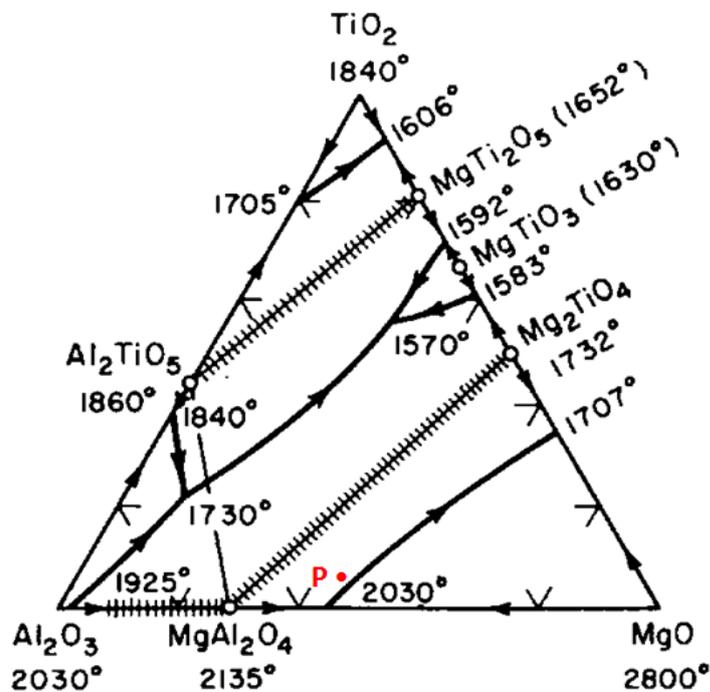
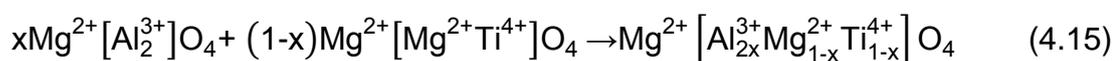


Figura 4.103 Diagrama de fases do sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [122]. P (61,5 %-p Al_2O_3 , 33 %-p MgO e 5,5 %-p TiO_2): composição da matriz do concreto contendo magnésia (SM ou MC), 6%-p de CAC e 1%-p de TiO_2 (6CT) considerando-se as partículas < 100 μm .

Considerando-se a composição da matriz (partículas < 100 μm), representada pelo ponto P (61,5 %-p Al_2O_3 , 33 %-p MgO e 5,5 %-p TiO_2) no sistema ternário $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Figura 4.103), e o fato do MgAl_2O_4 ser a fase mais estável do sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ para teores baixos (< 5 %-p) de TiO_2 [40,39,144,145], pode-se considerar que seria mais provável a formação de

uma solução sólida entre o espinélio e o titanato de magnésio (Mg_2TiO_4). Esta solução sólida, também indicada na Figura 4.103, pode ser representada da seguinte forma [144]:



onde, $0 \leq x \leq 1$ e ocorre a substituição heterovalente de $2\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ no sítio octaédrico.

Além disto, o MgAl_2O_4 também permite a dissolução de titânio em sua estrutura. Esta dopagem deve ocorrer principalmente pela substituição de íons octaédricos Al^{3+} por íons Ti^{4+} [146,147]. Isto porque o raio iônico do Al^{3+} (0,54 Å) é mais próximo ao raio do Ti^{4+} (0,61 Å) que do Ti^{3+} (0,67 Å) ou Ti^{2+} (0,86 Å). A dissolução do TiO_2 no espinélio resulta em um aumento do parâmetro de rede e, conseqüentemente, no deslocamento dos picos de difração para menores valores de 2θ [144].

Comparando-se o pico de difração associado ao plano cristalino (311) do espinélio, para o concreto queimado a 1200°C e 1500°C, observou-se um deslocamento para um maior ângulo 2θ (Figura 4.104a), oposto ao que se espera para dopagem com íons Ti^{4+} . Isto ocorreu porque concretos constituídos por agregados de Al_2O_3 favorecem a formação de espinélio mais rico em alumina (78 %-p Al_2O_3 e 22 %-p MgO) [148]. Mas, no caso da alumina, o pico de difração associado ao plano (113) ocorreu num ângulo 2θ inferior, confirmando que ocorreu dissolução da titânia em sua estrutura (Figura 4.104b).

A formação de MgAl_2O_4 rico em alumina não descartou totalmente a solução sólida com o TiO_2 , apenas indicou que o efeito dos íons Al^{3+} foi mais pronunciado. Para verificar a possível dissolução da titânia no espinélio foi analisado o pico associado ao plano (311) para a matriz (Figura 4.104c). De 1200°C para 1500°C, observou-se o deslocamento deste pico para um ângulo 2θ menor ao mesmo tempo em que ocorreu uma redução da intensidade dos picos de CaTiO_3 (Figura 4.100d-e e Figura 4.104c). Tal resultado indicou que parte do TiO_2 foi incorporado ao MgAl_2O_4 durante sua formação.

Como o concreto refratário possui um teor elevado de alumina considerou-se que a maior parte do TiO_2 foi dissolvido na alumina e que a formação de solução sólida com o espinélio foi menos significativa. Adicionalmente, o mineral hibonita (CA_6), natural ou sintético, também permite a incorporação de uma quantidade significativa de TiO_2 em sua estrutura [149,150].

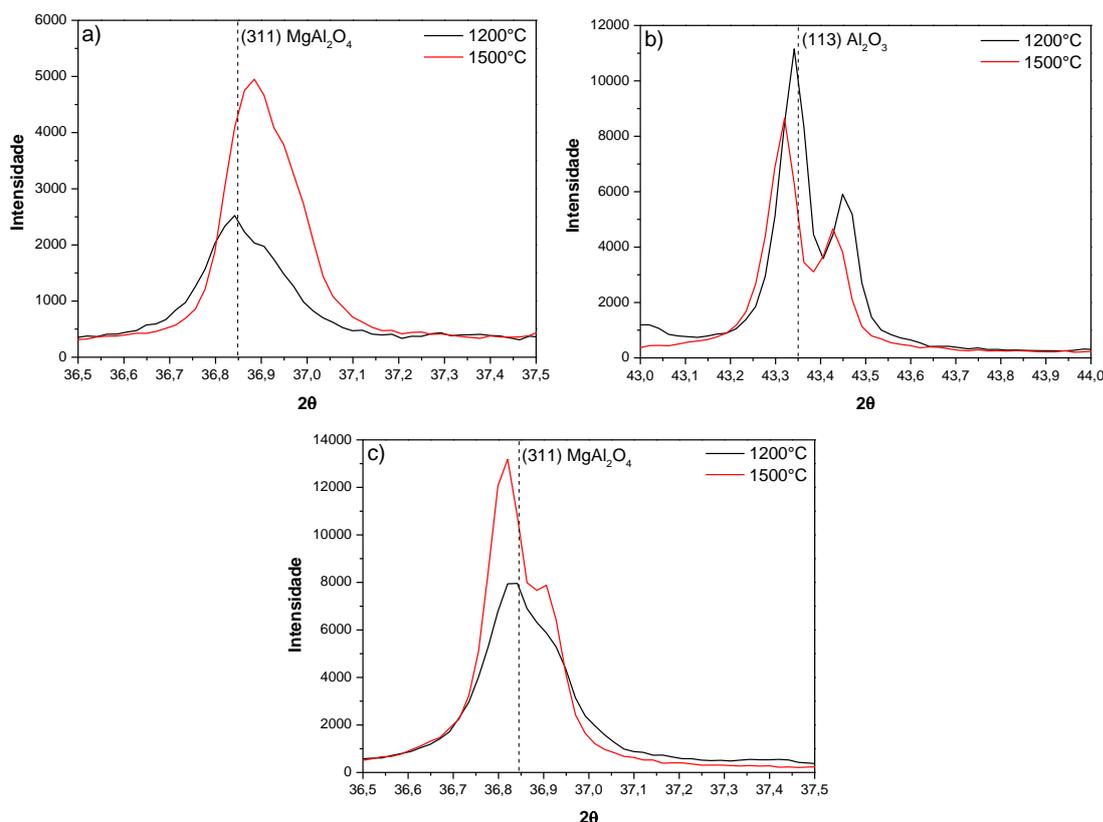


Figura 4.104 Efeito da dopagem com titânio nos picos de difração do MgAl_2O_4 e Al_2O_3 no concreto (a e b) e MgAl_2O_4 na matriz (c) para a formulação SM-6CT. O ângulo de 2θ indicado para os planos cristalinos (311) do espinélio e (113) da alumina foram retirados dos dados de difração PDF 01-070-5187 e PDF 01-070-5679, respectivamente.

A adição de 1%-p de TiO_2 favoreceu a formação de MgAl_2O_4 e CA_6 sem comprometer a refratariedade do sistema, pois este foi consumido na formação de solução sólida em temperaturas elevadas ($T > 1400^\circ\text{C}$). No entanto, teores superiores de titânia podem resultar na segregação de impurezas nos

contornos de grão e, conseqüentemente, na formação de fase líquida, reduzindo o módulo de ruptura a quente e a resistência ao choque térmico [39].

A discussão apresentada anteriormente permitiu correlacionar às transformações microestruturais que ocorreram nos concretos com a evolução de E em função da temperatura (Figura 4.93). Um resumo da evolução do módulo elástico a quente é apresentado a seguir:

- (1) Entre 50°C e 400°C – redução de E devido à decomposição dos hidratos do cimento (Figura 4.100a), principalmente C_3AH_6 e AH_3 [151].
- (2) 400°C a 1000°C – redução regular de E devido ao enfraquecimento das ligações químicas e, possivelmente, devido a decomposição de uma pequena quantidade de $Mg(OH)_2$, não detectado nos difratogramas de raios X (Figura 4.100a).
- (3) 1000°C a 1200°C – aumento de E associado à cristalização de CA_2 e $MgAl_2O_4$ (Figura 4.99b-c). O processo de sinterização no estado sólido também contribuiu para o ganho de rigidez das amostras.
- (4) 1200°C a 1400°C – aumento de E como conseqüência da cristalização de $MgAl_2O_4$ e CA_6 (Figura 4.99c-d). A formação de CA_6 não se completou para a temperatura de ensaio do módulo elástico a quente. Uma pequena quantidade de líquido pode ter contribuído para o processo de sinterização.
- (5) 1400°C a 50°C – aumento regular de E como conseqüência do fortalecimento das ligações químicas.
- (6) Segundo ciclo – redução e aumento regular de E devido ao enfraquecimento e fortalecimento das ligações químicas, respectivamente. A continuação do processo de sinterização resultou em valores de E ligeiramente superiores.

4.2.3.4 Análise conjunta dos aditivos

A fim de comparar o efeito dos aditivos na formação de espinélio *in situ* e no desempenho dos refratários, os resultados de módulo elástico a quente e da

expansão linear dos concretos contendo sínter de magnésia e 1%-p de SiO_2 , MgF_2 , BM ou TiO_2 são apresentados a seguir (Figura 4.105 a Figura 4.107).

Semelhante ao comportamento observado para o concreto contendo microssílica, a adição de MgF_2 resultou em um aumento dos módulo elástico a partir de 800°C (Figura 4.105a-b), enquanto para as composições contendo BM e TiO_2 o aumento da rigidez ocorreu apenas próximo a 1000°C (Figura 4.105c-d). No entanto, a formação de líquido em temperaturas elevadas acarretou uma diminuição significativa dos valores de E das amostras SM-6CF e SM-6CB, que após o resfriamento permaneceram abaixo dos valores observados para os concretos SM-6C1S e SM-6CT.

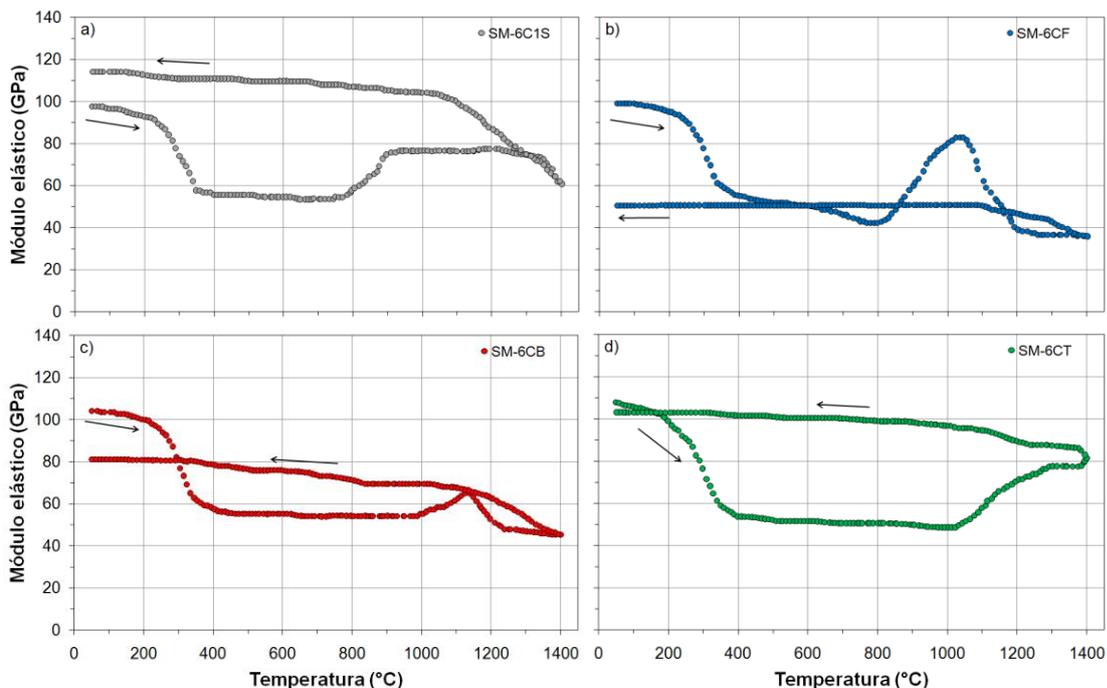


Figura 4.105 Módulo elástico em função da temperatura para os concretos contendo sínter de magnésia e 1%-p de diferentes aditivos: (a) microssílica (SM-6C1S); (b) MgF_2 (SM-6CF); (c) boro-magnésio (SM-6CB); ou (d) TiO_2 (SM-6CT).

Os resultados de módulo elástico após o segundo ciclo térmico indicaram claramente a diferença entre o desempenho dos aditivos (Figura 4.106). Após o resfriamento, os concretos SM-6CF e SM-6CB apresentaram os menores valores de E, enquanto a amostra SM-6CT atingiu um valor de

módulo elástico próximo ao observado para o material contendo microssílica. Adicionalmente, o concreto contendo titânia mostrou o melhor desempenho a 1400°C (Figura 4.106), o que deve estar associado à menor quantidade de líquido.

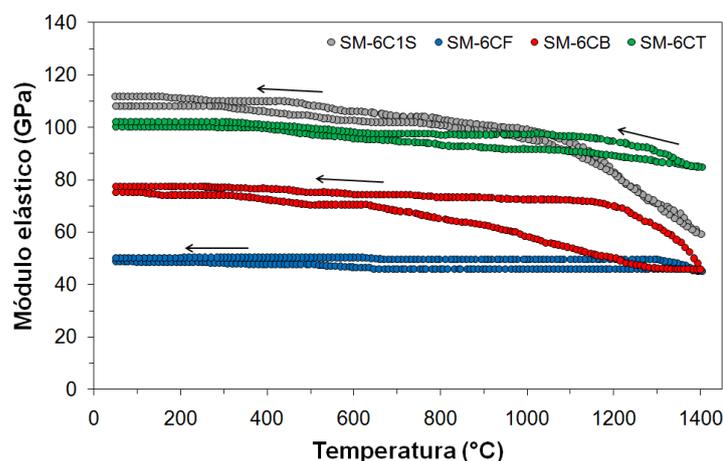


Figura 4.106 Segundo ciclo de medidas do módulo elástico em função da temperatura para os concretos contendo síter de magnésia e 1%-p de diferentes aditivos: (a) microssílica (SM-6C1S); (b) MgF_2 (SM-6CF); (c) boro-magnésio (SM-6CB); ou (d) TiO_2 (SM-6CT).

Em comparação com o concreto contendo microssílica, a adição de MgF_2 e BM resultou em um aumento considerável da expansão total, enquanto o TiO_2 favoreceu a densificação (Figura 4.107a). Para melhor avaliar estes resultados, as curvas da taxa de variação dimensional são apresentadas na Figura 4.107b. Comparado a amostra SM-6C1S, os três aditivos aceleraram a formação de espinélio (Figura 4.107b). Entretanto, o MgF_2 acarretou uma maior redução da temperatura de início de espinelização enquanto a adição de BM resultou em uma maior taxa de formação de $MgAl_2O_4$.

O fluoreto de magnésio e a fonte de boro-magnésio apresentaram um grande potencial para acelerar a formação de $MgAl_2O_4$. No entanto, teores menores que 1%-p precisam ser avaliados, a fim de reduzir a quantidade de fase vítrea formada, evitando-se a formação de trincas, devido a elevada retração, e a diminuição do módulo elástico dos concretos (Figura 4.105). A adição de TiO_2 acelerou menos a espinelização, mas não causou prejuízos a

refratariedade do sistema, por isto, também é uma alternativa adequada. Por outro lado, teores de titânia maiores que 1%-p podem resultar na formação de uma maior quantidade de titanatos de cálcio, alumínio ou magnésio, que apresentam expansão térmica anisotrópica e podem favorecer o microtrincamento.

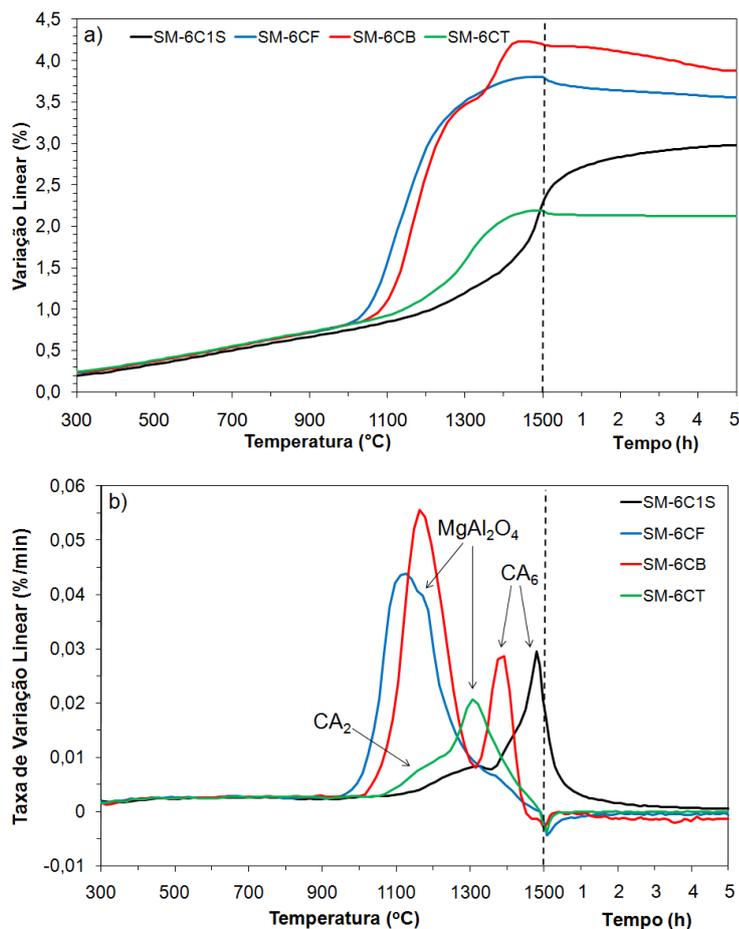


Figura 4.107 Expansão térmica (a) e taxa de variação dimensional (b) em função da temperatura e tempo para os concretos contendo sínter de magnésia e 1%-p de SiO_2 (SM-6C1S), MgF_2 (SM-6CF), boro-magnésio (SM-6CB) ou TiO_2 (SM-6CT).

4.3 Parte C: Tópico complementar – Medidas do módulo elástico a quente para o desenvolvimento de concretos avançados

Conforme discutido nas seções anteriores, o presente trabalho utilizou medidas de módulo elástico a quente para o desenvolvimento e acompanhamento de transformações *in situ* durante ciclos de aquecimento/resfriamento de concretos aluminosos contendo magnésia e ligados por cimento de aluminato de cálcio.

Entretanto, vale ressaltar que as medidas de módulo elástico a quente podem ser utilizadas também para a avaliação e desenvolvimento de refratários de diferentes sistemas, bem como para o estudo de concretos avançados contendo aditivos antioxidantes, sinterizantes, ligantes coloidais, etc.

Com o intuito de demonstrar o caráter abrangente das medidas de E em função da temperatura e sua relevância para o melhor entendimento do desempenho de refratários, avaliou-se adicionalmente alguns concretos avançados por meio desta técnica. As composições avaliadas consistiam de materiais: 1) ligados por alumina coloidal e contendo magnésia; 2) ligados por CAC, alumina ou sílica coloidais e contendo um aditivo sinterizante; e 3) contendo alto teor de carbono e antioxidantes.

4.3.1 Concretos avançados ligados por CAC ou nano-ligados

O cimento de aluminato de cálcio é o agente ligante mais utilizado em concretos refratários. Entretanto, dois problemas são normalmente observados nos ligantes hidráulicos como o cimento: 1) riscos de explosão durante a etapa de secagem devido à pressurização da água livre [11]; e 2) redução significativa da resistência mecânica entre 600°C e 1000°C associado à decomposição de fases hidratadas [152].

Por outro lado, o mecanismo de gelificação da sílica e alumina coloidais resulta numa estrutura altamente permeável que facilita a remoção de água e elimina os riscos de explosão [152,153]. Adicionalmente, estes agentes ligantes

promovem a melhoria da resistência mecânica a partir de 600°C e apresentam maior sinterabilidade em temperaturas elevadas [153,154], sendo desta forma, alternativas adequadas para suprir necessidades específicas das indústrias que utilizam refratários.

Uma alternativa também promissora para o desenvolvimento de concretos refratários de elevado desempenho é a utilização de aditivos sinterizantes que, por meio da formação de uma fase líquida, acelerem a densificação destes materiais [9]. Neste contexto, trabalhos recentes indicam que a geração de fases líquidas transientes seria a melhor alternativa para aperfeiçoar as propriedades destes materiais, evitando-se simultaneamente a deterioração de suas propriedades termomecânicas [155,63].

Considerando-se estes aspectos medidas de módulo elástico a quente foram utilizadas como ferramenta para a avaliação de concretos avançados contendo diferentes tipos de ligantes e um agente sinterizante. Foram avaliadas composições contendo 4 %-p de CAC, alumina ou sílica coloidais e 2%-p de um aditivo sinterizante contendo um elemento leve. Como referência, foram também preparados concretos sem este aditivo e contendo os diferentes ligantes. As formulações destes concretos foram apresentadas na seção 3.4.

Os resultados de módulo elástico até 1000°C para o concreto ligado por CAC (C) e ligado por CAC e contendo um aditivo sinterizante (CAS) são apresentados na Figura 4.108a. No estágio inicial de aquecimento observou-se uma redução significativa dos valores de E, característica da decomposição das fases hidratadas do cimento (região I, Figura 4.108a). A amostra sem o aditivo sinterizante (C) não apresentou nenhuma alteração significativa em temperaturas elevadas ou durante o resfriamento. Por outro lado, a adição do agente sinterizante resultou num aumento significativo de E entre 600°C e 900°C, indicando a formação de fase líquida e a densificação da amostra (região II, Figura 4.108a). Mas, acima de 900°C, observou-se uma diminuição do módulo elástico, demonstrando que a redução da viscosidade do líquido deteriorou as propriedades termomecânicas dos refratários (região III, Figura 4.108a). O resfriamento do concreto CAS resultou na solidificação do líquido e num aumento significativo dos valores de E (região IV, Figura 4.108a). Um

comportamento semelhante foi observado no segundo ciclo da amostra CAS, entretanto, durante o resfriamento abaixo de 500°C, a diferença entre o coeficiente de expansão das fases resultou na formação de microtrincas e na diminuição dos valores de E. De acordo com as curvas de variação percentual do módulo elástico as composições C e CAS apresentaram praticamente o mesmo comportamento até ~400°C, enquanto acima desta temperatura o agente sinterizante melhorou significativamente o desempenho do concreto (Figura 4.108b).

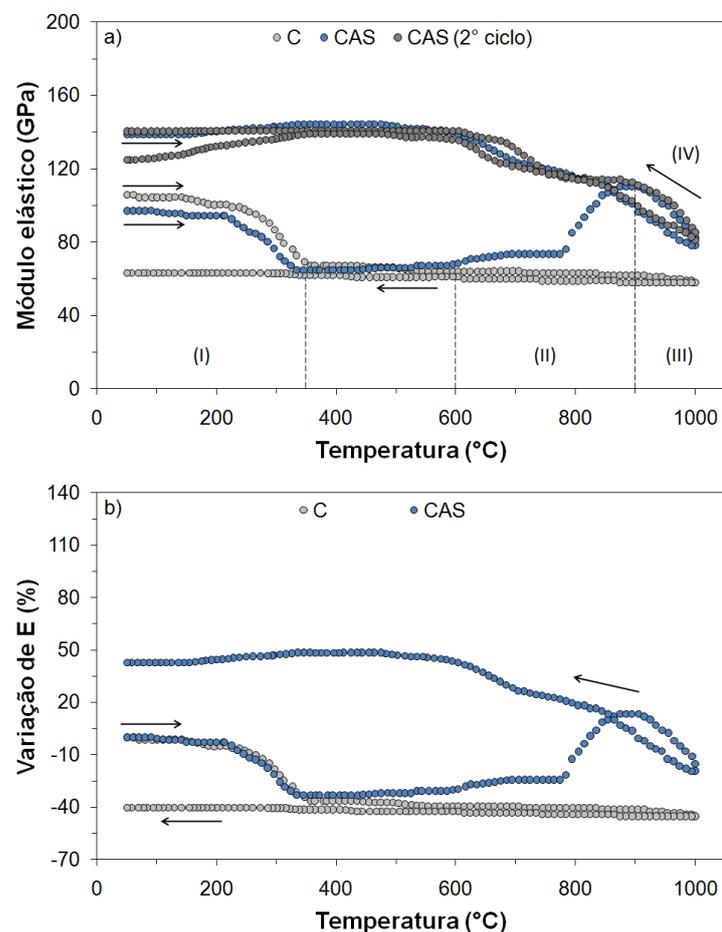


Figura 4.108 Módulo elástico (a) e variação percentual de E (b) em função da temperatura para o concreto ligado por CAC (C) e ligado por CAC com a adição de um agente sinterizante (CAS). Para o concreto contendo o aditivo sinterizante o segundo ciclo de medidas de E também foi realizado. Os números I a IV indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados.

Na Figura 4.109 são apresentados os resultados para os concretos ligados por sílica coloidal. Com o aumento da temperatura, mesmo após a secagem a 110°C, os grupos hidroxila (OH^-) remanescentes são gradualmente liberados na forma de vapor de água, resultando numa pequena queda do módulo elástico acima de 200°C (região I, Figura 4.109a). O concreto S indicou um aumento pequeno e contínuo da rigidez entre 500°C e 1000°C, resultando em valores maiores de E após resfriamento (região II e III, Figura 4.109a). Isto porque, em temperaturas elevadas, a retração da rede amorfa e tridimensional resultante das partículas de sílica coloidal tornou-se mais densa e contribuiu para o aumento do módulo elástico [156].

A adição do agente sinterizante (SAS) promoveu um aumento considerável da rigidez acima de 550°C, atingindo 140 GPa após o resfriamento (região III, Figura 4.109a), próximo ao valor observado para o concreto CAS (Figura 4.108a). Diferente do material CAS, o segundo ciclo das medidas de E da amostra SAS indicou uma pequena redução da rigidez com o aumento da temperatura, mas não foram observados danos devido à diferença entre o coeficiente de expansão térmica das fases durante o resfriamento (Figura 4.109a). Adicionalmente, a variação percentual de E indicou que os concretos apresentaram um comportamento semelhante até ~550°C e que o aditivo sinterizante ocasionou um ganho de rigidez maior que 100% (Figura 4.109b).

Para os concretos ligados com alumina coloidal observou-se uma pequena redução dos valores de E no estágio inicial de aquecimento devido à decomposição do $\text{Al}(\text{OH})_3$ [157] (região I, Figura 4.110a). A composição A apresentou um pequeno aumento do módulo elástico acima de 550°C (região II, Figura 4.110a), que após o resfriamento atingiu um valor de E semelhante ao observado para a amostra C (Figura 4.108a). Com a utilização do aditivo sinterizante (AAS) ocorreu um aumento considerável do módulo elástico acima de 700°C (região II, Figura 4.110a), atingindo valores maiores que os observados para os concretos ligados por CAC e sílica coloidal (Figura 4.108a e Figura 4.109a). Não se observou diminuição dos valores de E em

temperaturas elevadas e, durante o resfriamento, ocorreu um aumento adicional da rigidez (região III, Figura 4.110a). As medidas de E para o segundo ciclo térmico indicaram apenas um redução regular da rigidez como consequência do aumento da temperatura e confirmaram que o líquido formado apresentou caráter transiente. De acordo com as curvas de variação percentual de E (Figura 4.110b), os dois concretos ligados por alumina coloidal apresentaram comportamento semelhante até $\sim 700^{\circ}\text{C}$, mas acima desta temperatura o aditivo sinterizante promoveu uma rápida densificação da amostra AAS.

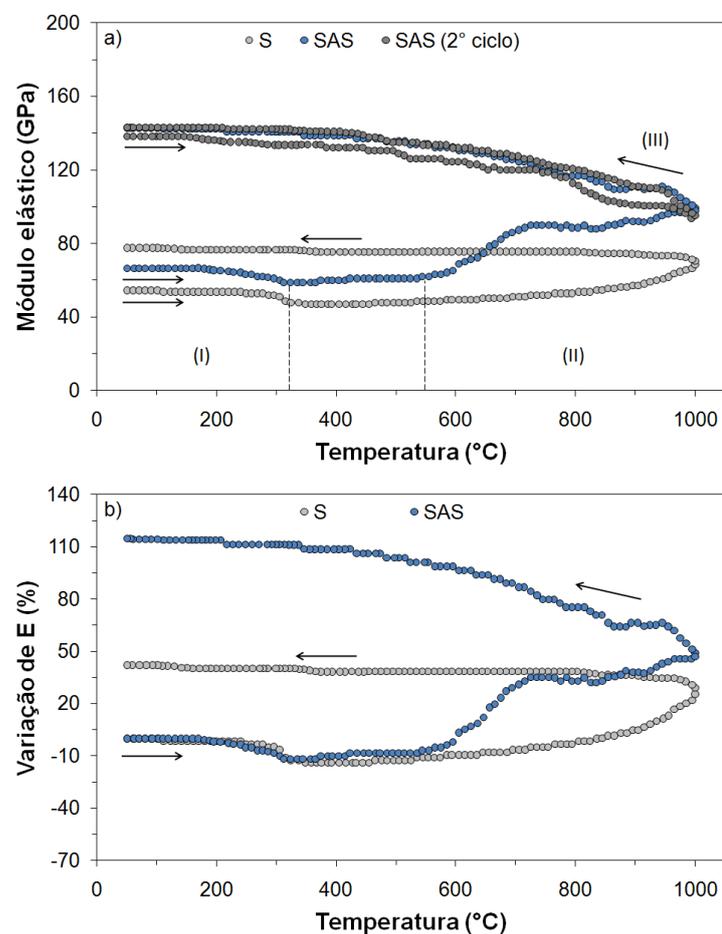


Figura 4.109 Módulo elástico em função da temperatura para o concreto ligado por sílica coloidal (S) e ligado por sílica coloidal com a adição de um agente sinterizante (SAS). Para o concreto contendo o aditivo sinterizante o segundo ciclo de medidas de E também foi realizado. Os números I a III indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados.

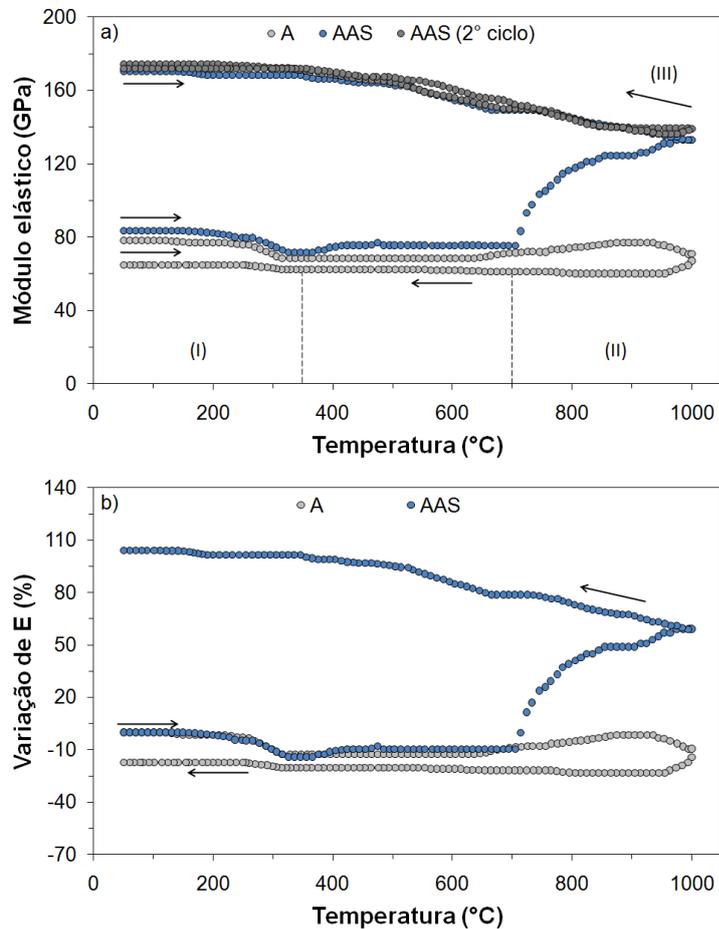


Figura 4.110 Módulo elástico em função da temperatura para o concreto ligado por alumina coloidal (A) e ligado por alumina coloidal com a adição de um agente sinterizante (AAS). Para o concreto contendo o aditivo sinterizante o segundo ciclo de medidas de E também foi realizado. Os números I a III indicam as regiões distintas consideradas na análise dos resultados.

O efeito do agente sinterizante nos concretos refratários foi confirmado por meio de medidas de porosidade aparente após a queima a 800°C e 1000°C utilizando-se um patamar de 5 horas (Figura 4.111). Em todas as amostras, ligadas por CAC, sílica coloidal ou alumina coloidal, a adição do agente sinterizante resultou numa diminuição acentuada da porosidade, indicando que a formação de fase líquida promoveu a densificação destes materiais. Além disto, uma correlação clara entre os valores de porosidade e

módulo elástico foi observada, como por exemplo, o concreto AAS apresentou os menores valores de porosidade e o maior módulo elástico após o resfriamento (Figura 4.110 e Figura 4.111).

Duas vantagens foram observadas nos concretos nano-ligados e contendo aditivos sinterizantes em relação ao concreto contendo CAC: (i) menor diminuição do módulo elástico até 1000°C, apontando que a formação de líquido acelerou a densificação sem deteriorar as propriedades termomecânicas e (ii) maiores valores de E após o resfriamento (AAS; ~170GPa) ou pelo menos equivalentes (SAS; ~140 GPa).

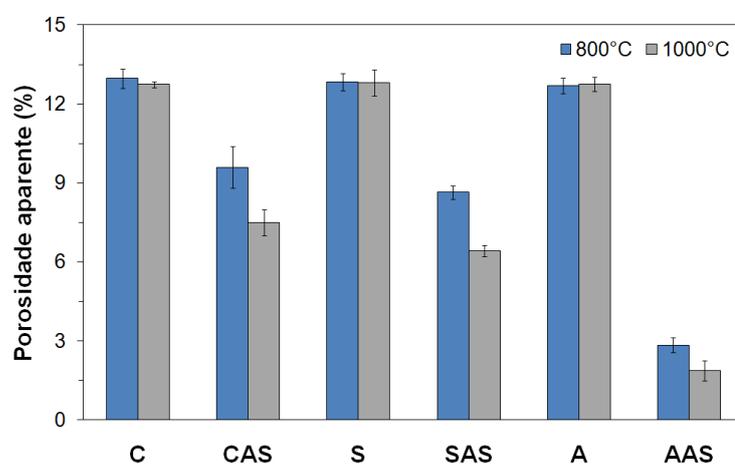


Figura 4.111 Porosidade aparente para os concretos ligados por CAC (C), sílica coloidal (S) ou alumina coloidal (A) e contendo um aditivo sinterizante (AS) para amostra queimada a 800°C e 1000°C com patamar de 5 horas.

Para confirmar a formação do líquido transiente nas composições contendo o agente sinterizante, medidas do módulo de ruptura a quente (MRQ) foram realizadas a 800°C e 1000°C para amostras pré-queimadas por 5h nas mesmas temperaturas do teste. Comparado com os concretos sem o agente sinterizante (C e A), a adição deste aditivo resultou num aumento considerável da resistência mecânica a quente (Figura 4.112), confirmando o caráter transiente do líquido e o efeito de densificação. No caso dos concretos contendo sílica coloidal, o agente sinterizante não trouxe benefícios, o que precisa ser investigado em mais detalhes (Figura 4.112). Adicionalmente, os resultados de MRQ apresentaram uma boa correlação com as medidas de E a

quente, pois a amostra AAS apresentou os maiores valores de resistência mecânica e de módulo elástico (Figura 4.110 e Figura 4.112).

De acordo com os resultados apresentados, a adição de agentes sinterizantes é uma rota adequada para o desenvolvimento de concretos refratários avançados. Neste sentido, as medidas de módulo elástico a quente também se mostraram promissoras, pois permitiram avaliar o desempenho destes aditivos *in situ*.

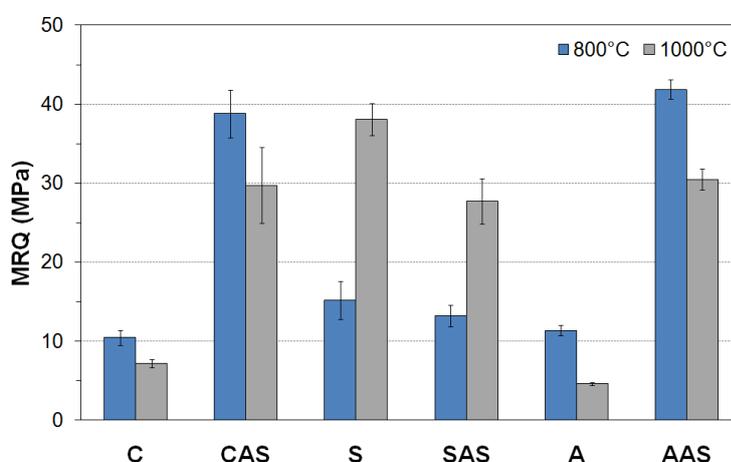


Figura 4.112 Módulo de ruptura a quente (MRQ) para os concretos ligados por CAC (C), sílica coloidal (S) ou alumina coloidal (A) e contendo um aditivo sinterizante (AS) para teste a 800°C e 1000°C.

4.3.2 Concretos avançados contendo alto teor de carbono

Concretos refratários contendo carbono são amplamente utilizados na indústria siderúrgica especialmente para o revestimento de canais de corrida de alto-fornos. A adição de carbono visa principalmente à melhoria das propriedades destes materiais, como por exemplo, o aumento da condutividade térmica, da energia de fratura, da resistência ao dano por choque térmico e da resistência ao ataque por escória [158].

Por outro lado, o carbono adicionado aos concretos fica susceptível a oxidação, que resulta numa perda de resistência mecânica devido ao aumento

da porosidade. Por sua vez, valores mais elevados de porosidade favorecem a penetração do ar e da escória intensificando os danos no material.

Para controlar a oxidação das fontes de carbono normalmente são utilizados agentes antioxidantes. Estes aditivos devem reagir preferencialmente com o carbono reduzindo a taxa de oxidação. De acordo com a literatura, diferentes tipos de antioxidantes são empregados, mas não existe um antioxidante eficiente para todos os sistemas [158].

Considerando-se os fenômenos que normalmente ocorrem em concretos contendo carbono e a necessidade de uma caracterização adequada do efeito dos antioxidantes, medidas de módulo elástico a quente em atmosfera oxidante (ao ar) foram utilizadas para avaliar o desempenho de concretos do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-C}$ contendo diferentes antioxidantes. Quatro composições distintas foram avaliadas: 1) sem antioxidante (material de referência - R); 2) contendo 2 %-p de Al_4SiC_4 (2A); 3) contendo 2%-p de B_4C (2B); e 3) contendo a mistura dos seguintes antioxidantes (5%-p de silício em pó + 1%-p de borosilicato de sódio + 1%-p de B_4C = 5SBC). As formulações destes concretos foram apresentadas na seção 3.4.

Os resultados da análise de DRX quantitativa (obtida pelo método de Rietveld) dos concretos após a queima em diferentes temperaturas (600°C, 900°C, 1200°C e 1500°C) são apresentados na Tabela 4.12. Em todas as amostras observou-se a presença de carbono e SiC, confirmando que a oxidação não se completou, como também verificado pelo aspecto visual das amostras. A reação do SiC com o $\text{CO}_{(g)}$ também gerou SiO_2 , que reagiu com o Al_2O_3 e resultou na formação de mulita a 1200°C e 1500°C. Em relação ao concreto R a amostra 2A resultou na formação de uma quantidade maior de mulita a 1500°C (Tabela 4.12).

Apesar do elevado teor de mulita nas composições 2B e 5SBC, os antioxidantes B_4C e BS (borosilicato de sódio) geraram fases com baixo ponto de fusão (principalmente B_2O_3 , que posteriormente reagiu com o Al_2O_3 formando $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ e $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$), que permitem uma melhor acomodação da expansão volumétrica associada à formação de mulita (~10,4%) [64].

Tabela 4.12 Resultados da análise quantitativa de DRX para amostras queimadas em diferentes temperaturas (o desvio padrão médio foi próximo $\pm 1\%$).

Composições	Fases (wt%)	Temperatura (°C)			
		600	900	1200	1500
R	Al ₂ O ₃	79.3	84.7	87.3	59.1
	C	5.5	1.8	0.8	4.0
	SiC*	15.2	13.5	10.9	4.5
	SiO ₂	-	-	-	5.2
	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	-	-	1.0	27.2
2A	Al ₂ O ₃	82.9	82.8	88.0	55.1
	C	8.2	4.4	0.7	5.0
	SiC*	8.9	12.8	10.3	3.2
	SiO ₂	-	-	-	1.1
	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	-	-	1.0	35.6
2B	Al ₂ O ₃	81.3	65.5	49.5	43.1
	C	7.0	5.0	2.8	6.3
	SiC*	11.7	9.6	8.6	5.3
	SiO ₂	-	-	1.1	4.2
	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	-	-	25.4	35.2
	Al ₄ B ₂ O ₉	-	19.9	-	-
	Al ₁₈ B ₄ O ₃₃	-	-	12.6	5.9
5SBC	Al ₂ O ₃	86.5	76.8	39.9	34.4
	C	7.6	8.2	3.2	7.3
	SiC*	10.0	9.8	8.9	5.5
	Si	5.0	5.2	1.1	-
	SiO ₂	-	-	21.6	7.8
	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	-	-	19.1	41.9
	Al ₄ B ₂ O ₉	-	-	6.2	-
	Al ₁₈ B ₄ O ₃₃	-	-	-	3.1

* vários tipos 6H, 33R e 3C.

De forma geral, a curva de evolução do módulo elástico destes materiais apresenta várias mudanças devido à abertura e fechamento de trincas durante os ciclos de aquecimento e resfriamento [53]. Para os concretos deste estudo algumas transformações foram evidenciadas como descrito a seguir (Figura 4.113) [64]:

- (1) De 150°C até 450°C – houve a redução de E para os concretos R, 2A e 2B associada à decomposição das fases hidratadas do cimento, principalmente C₃AH₆ e AH₃ (onde C = CaO, A= Al₂O₃ e H = H₂O), e a

oxidação do piche. O concreto R apresentou um valor inicial de E mais elevado devido à maior quantidade de alumina. Além disto, a intensa oxidação do piche resultou numa redução de E para as amostras R e 2A acima de 400°C.

- (2) De 600°C até 1200°C – a carbonização da fase semi-coque (resultante das reações das fontes de carbono) apresentaram um efeito crítico nas propriedades dos concretos entre 600°C e 800°C. Além disto, a cristalização do CA e CA₂ entre 900°C e 1200°C, e a ação do antioxidante Al₄SiC₄ na composição 2A afetaram as propriedades dos concretos ocasionando um aumento dos valores de E. É importante notar que as amostras não foram mantidas a 1200°C durante a avaliação do módulo elástico e, portanto, a formação de mulita não deve ter contribuído consideravelmente (Figura 4.113).
- (3) De 1200°C até 900°C – um aumento significativo dos valores de E foi observado para os concretos durante o estágio inicial do resfriamento. Este comportamento deve-se principalmente ao aumento contínuo da viscosidade do líquido até a sua completa solidificação. A presença do líquido também acarretou o fechamento parcial das trincas presentes nestes materiais. No caso dos concretos R e 2A a quantidade de fase líquida foi menor e deve ter ocorrido em regiões específicas. Por outro lado, nos concretos 2B e 5SBC uma quantidade maior de líquido foi formada como consequência da interação entre Al₂O₃, CaO, SiO₂ e B₂O₃, que acarretou um aumento mais acentuado do módulo elástico (Figura 4.113c-d).
- (4) De 900°C a 30°C – a diferença entre o coeficiente de expansão térmica das fases que constituem os concretos resultou numa redução dos valores de E associado à geração de defeitos (novas trincas ou abertura das trincas parcialmente fechadas). Uma vez que vários mecanismos atuaram simultaneamente durante o ciclo de resfriamento, como por exemplo, micro-deslocamentos entre grãos e matriz, destacamento interfacial entre fases, microtrincas, etc., poucas conclusões sólidas podem ser obtidas [53]. No caso dos concretos 2B e 5SBC a diminuição

do módulo elástico iniciou-se apenas abaixo de 600°C, devido à maior estabilidade termomecânica destes materiais. Por outro lado, o concreto 2A apresentou uma redução contínua de E, que pode ser relacionada às trincas superficiais observadas (Figura 4.114).

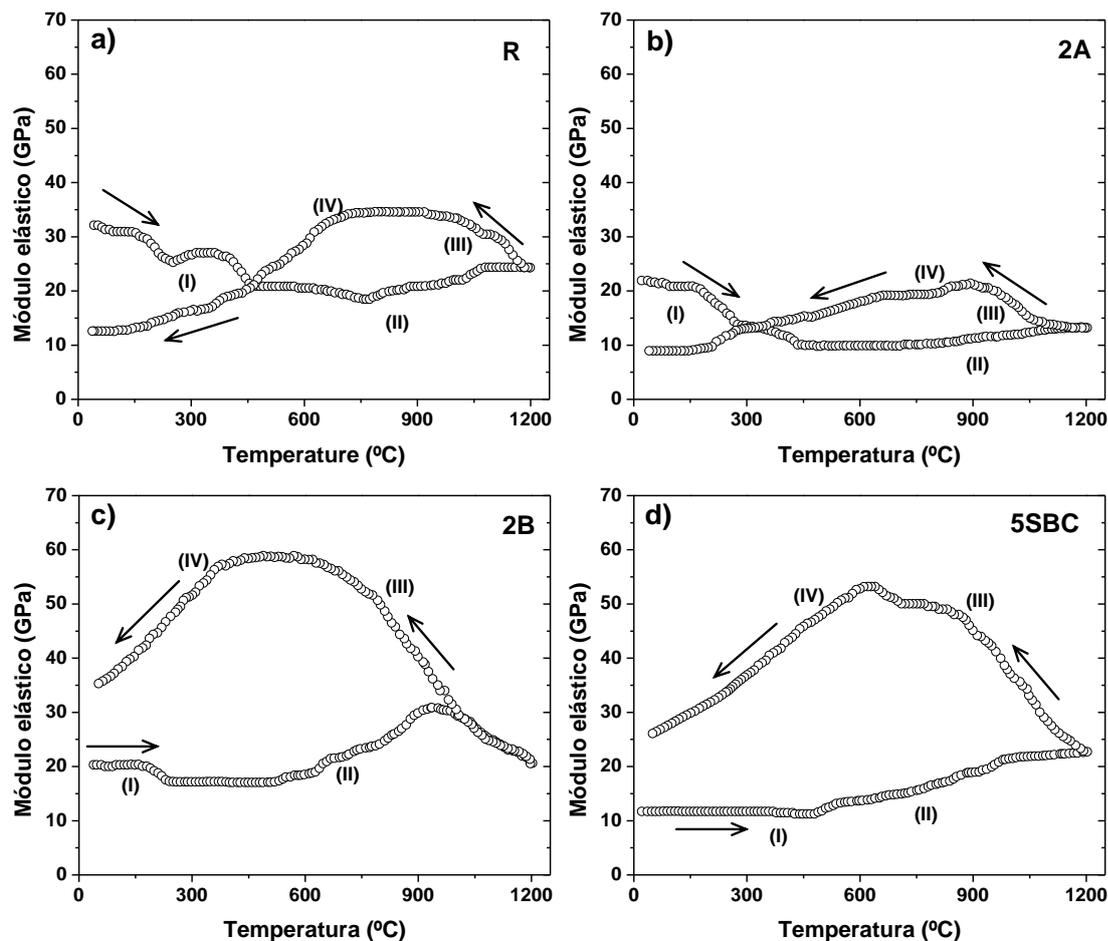


Figura 4.113 Módulo elástico em função da temperatura para os concretos: a) R, b) 2A, c) 2B e d) 5SBC após as etapas de cura e secagem. Os números I a IV indicam as principais transformações que ocorreram durante o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento.

Apesar do Al_4SiC_4 ser apontado como um antioxidante promissor para tijolos refratários, as medidas de E indicaram que a expressiva oxidação das fontes de carbono entre 400 e 750°C, que ocorreu antes da atuação deste aditivo ($T > 750^\circ\text{C}$), resultou numa deterioração das propriedades do concreto 2A em temperaturas elevadas. Adicionalmente, durante a etapa de

resfriamento, observou-se uma redução significativa da rigidez devido à geração de trincas como consequência das diferenças entre os coeficientes de expansão térmica das fases que constituíam a amostra. As medidas de E indicaram ainda que a adição de B_4C (2B) ou da mistura de Si + B_4C + BS (5SBC) foi mais efetiva para proteger as partículas de carbono, pois estes concretos apresentaram maiores valores de módulo elástico e não foram observadas trincas na superfície das amostras.

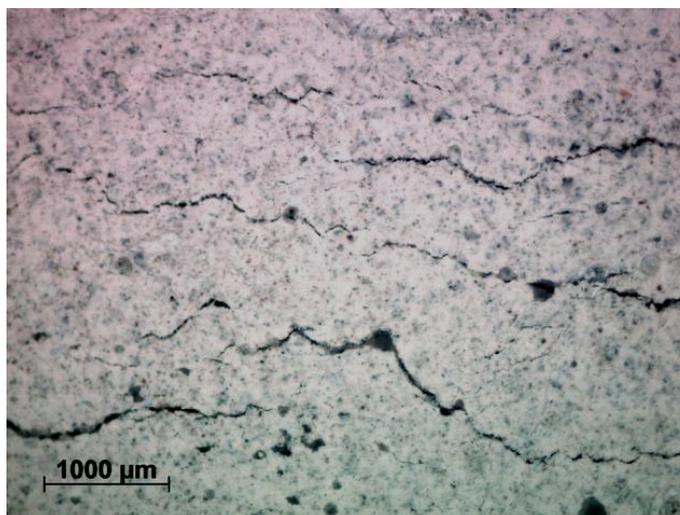


Figura 4.114 Imagem superficial da amostra 2A (contendo Al_4SiC_4) obtida após as medidas de E evidenciando as trincas formadas.

O efeito das transformações microestruturais e o desempenho dos antioxidantes nos concretos refratários contendo carbono foram claramente indicados por meio das medidas de módulo elástico em função da temperatura. Esta técnica mostrou-se muito relevante para o estudo e desenvolvimento destes materiais, pois possibilita uma avaliação da evolução das propriedades elásticas durante o aquecimento/resfriamento e permite uma identificação mais precisa e detalhada do efeito das transformações químicas e/ou físicas *in situ*.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesta tese indicaram o grande potencial das medidas de módulo elástico (E) em função do tempo e da temperatura para o desenvolvimento de concretos refratários. Várias transformações *in situ* foram detectadas durante as etapas de cura, secagem e queima de concretos espinelizados, bem como de composições contendo ligantes coloidais e um agente sinterizante ou elevados teores de carbono. Tais estudos evidenciaram o caráter abrangente das medidas de E e sua relevância para o melhor entendimento do desempenho destes materiais.

O acompanhamento do módulo elástico utilizando-se o método de ressonância de barras é uma técnica adequada e eficiente para a avaliação dos danos gerados na estrutura dos concretos refratários durante as etapas de cura e secagem devido à hidratação do MgO. Em comparação com outros testes mecânicos, a utilização deste método não destrutivo permitiu a detecção prévia da formação de trincas, enfatizando a maior precisão na avaliação da evolução microestrutural de concretos em função do tempo.

Foram desenvolvidas rotas para a incorporação de magnésias com diferentes reatividades aos concretos refratários. Uma quantidade otimizada de cimento foi necessária para evitar os danos associados à hidratação do MgO, destacando-se que a reatividade da magnésia deve ser considerada na escolha do teor de CAC. Devido à maior área superficial da magnésia cáustica, teores mais elevados de CAC precisam ser adicionados.

Para casos específicos, a magnésia mostrou grande potencial para a substituição do cimento de aluminato de cálcio, possibilitando uma redução significativa nos custos do concreto refratário. Todas as fontes de magnésia apresentaram potencial para serem utilizadas como ligante, mas a baixa razão CaO/SiO_2 é um dos principais pré-requisitos para determinar o efeito ligante e a integridade física final do produto.

Em concretos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ sem cimento, a adição de microssílica apresentou efeitos positivos tanto no controle da hidratação quanto no

empacotamento, contribuindo significativamente para a melhoria das propriedades mecânicas à verde.

Os resultados para os concretos sem cimento e contendo ácido acético indicaram uma quebra de ruptura em relação à visão tradicional onde a hidratação da magnésia é tratada apenas como um problema. A adição de ácido acético resultou no aumento da hidratação do MgO (sínter ou cáustica) e em uma melhoria significativa do desempenho dos concretos. Este agente hidratante promoveu uma mudança na morfologia das partículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e o desenvolvimento de uma estrutura aparentemente mais flexível e resiliente, indicando que o controle da expansão volumétrica associada a hidratação da magnésia pode ser alcançado por meio de alterações na morfologia da brucita.

Em relação ao sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, observou-se nos concretos do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ um aumento do módulo elástico em temperaturas relativamente baixas ($>800^\circ\text{C}$) e a formação de líquido acima de 1200°C , indicando o efeito da interação entre a microssílica e os demais óxidos. Para as composições nos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ foram observadas mudanças significativas como consequência das diferentes fontes de magnésia utilizadas, destacando-se a eficiência das medidas de E para acompanhar transformações *in situ* como a espinelização. A utilização de magnésia cáustica acelerou a formação de MgAl_2O_4 .

As medidas de módulo elástico a quente também permitiram verificar o efeito de diferentes aditivos em substituição à microssílica, mineralizadores (MgF_2 e boro-magnésio) ou densificador (TiO_2). A reação entre estes aditivos e o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ modificou significativamente as curvas de evolução de E em função da temperatura e acelerou a formação de MgAl_2O_4 e CA_6 . A adição de MgF_2 ou BM resultou em um grande aumento da velocidade de formação de espinélio, entretanto, teores menores que 1%-p devem ser considerados a fim de reduzir a quantidade de fase vítrea, evitando-se a diminuição do módulo elástico. Por outro lado, a adição de TiO_2 acelerou menos a espinelização, mas resultou em maior rigidez em temperaturas elevadas e, por isto, também é uma alternativa promissora.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- (i) Desenvolvimento de mapas morfológicos para hidratação do síter e da magnésia cáustica em função da temperatura e do pH utilizando-se diferentes concentrações de ácido acético.
- (ii) Estudo detalhado do mecanismo de atuação do ácido acético na hidratação da magnésia a fim de verificar o efeito de troca de ligante (OH^- por CH_3COO^-) e seu papel na modificação da morfologia da brucita.
- (iii) Avaliação de outros aditivos hidratantes para o desenvolvimento de um ligante magnesiano, por exemplo, o acetato de magnésio tetrahidratado $[\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, nitrato de magnésio (MgNO_3), cloreto de amônio (NH_4Cl) e ácido clorídrico (HCl).
- (iv) Utilização de medidas de módulo elástico a quente para o a avaliação de concretos contendo carbono durante a queima em atmosfera oxidante e redutora.
- (v) Utilização de medidas de E em função da temperatura para avaliar concretos refratários após ciclos de choque térmico.
- (vi) Utilização de medidas de módulo elástico a quente para o desenvolvimento de concretos avançados ligados por alumina ou sílica coloidais.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. A. Braulio, D. H. Milanez, E. Y. Sako, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, "Expansion behaviour of cement-bonded alumina-magnesia refractory castables", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 86, 12, 9201-9206, 2007.
- [2] A. Kitamura, K. Onizuka, K. Tanaka, "Hydration characteristics of magnesia", *Taikabutsu Overseas* 16, 3, 3-11, 1995.
- [3] A. Kaneyasu, S. Yamamoto, A. Yoshida, "Magnesia raw materials with improved hydration resistance", *Taikabutsu Overseas* 17, 2, 21, 1996.
- [4] R. Salomão, L. R. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, "A novel approach for magnesia hydration assessment in refractory castables", *Ceram. Inter.* 33, 803-810, 2007.
- [5] S. Itose, M. Nakashima, T. Isobe, I. Shimizu, "Improvement in the durability of alumina-spinel steel ladle castable containing spinel fine powder." *J. Tech. Assoc. Refract.* 22, 26-30, 2002.
- [6] R. C. Bradt, "Elastic moduli, strength and fracture characteristics of refractories", *Key Engi. Mater.* 88, 165-192, 1993.
- [7] T. M. Souza, M. A. L. Braulio, P. Bonadia, V. C. Pandolfelli, "Módulo elástico como ferramenta para avaliação da hidratação da magnésia e do processamento de concretos refratários", aceito para publicação em: *Cerâmica* (2010).
- [8] S. Banerjee, Properties of refractories, In: C. A. Schacht, *Refractories Handbook*, Marcel Dekker Inc., New York, 1-10, 2004.
- [9] L. Krietz, Refractory castables, In: C. A. Schacht, *Refractories Handbook*, Marcel Dekker Inc., New York, 259-285, 2004.
- [10] I. R. Oliveira, A. R. Studart, R. G. Pileggi, V. C. Pandolfelli, *Dispersão e Empacotamento de Partículas - Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico*. São Paulo: Fazenda a Arte Editorial, 2000.
- [11] W. E. Lee, W. Vieira, S. Zhang, K. Ghanbari Ahari, H. Sarpoolaky, C. Parr, "Castable refractory concretes", *Inter. Mat. Ver.* 46, 3, 145-167, 2001.
- [12] J. R. Garcia, I. R. de Oliveira, V. C. Pandolfelli, "Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio", *Cerâmica* 53, 42-56, 2007.

- [13] R. A. Landy, Magnesia Refractories, In: C. A. Schacht, Refractories Handbook, Marcel Dekker Inc., New York, 109-149, 2004.
- [14] S. Zhang, W. E. Lee, Spinel-containing refractories, In: C. A. Schacht, Refractories Handbook, Marcel Dekker Inc., New York, 215-258, 2004.
- [15] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2. edição, John Wiley & Sons, 1976.
- [16] P. Lauzon, J. Rigby, C. Oprea, T. Troczynski, G. Oprea, "Hydration studies on magnesia-containing refractories", Proc. UNITECR 2003, Osaka, Japan, 54-57, 2003.
- [17] T. Durán, P. Pena, S. DeAza, J. Gómez-Millán, M. Alvarez, A. H. DeAza, "Interactions in calcium aluminate cement (CAC)-based castables containing magnesia. Part I: Hydration-dehydration behavior of MgO in the absence of CAC", J. Am. Ceram. Soc. 94, 3, 902-908, 2011.
- [18] Y. Kiyota, "Reduction of permanent linear change of Al₂O₃-MgO castable", In: Unified International Conference on Refractories, UNITECR'2007, Alemanha, Dresden, 546-549, 2007.
- [19] M. A. Braulio, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, "Magnesia grain size effect on in situ spinel refractory castables", J. Eur. Ceram. Soc. 28, 2845-2852, 2008.
- [20] M. A. Braulio, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, "Selection of binders for in situ spinel refractory castables", J. Eur. Ceram. Soc. 29, 13, 2727-2735, 2009.
- [21] M. A. Braulio, L. R. M. Bittencourt, J. Poirier, V. C. Pandolfelli, "Microsilica effects on cement bonded alumina-magnesia refractory castables", J. Tech. Assoc. Refract. Jnp. 28, 3, 180-184, 2008.
- [22] S. D. F Rocha, M. B. Mansur, V. S. T. Ciminelli, "Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration", J. Chem. Technol. Biotechnol. 79, 8, 816-821, 2004.
- [23] P. Brandão, G. E. Gonçalves, A. K. Duarte, "Mechanisms of hydration/carbonation of basic refractories - Part I", Refract. Appl. News 3, 2, 6-9, 1998.

- [24] P. Brandão, G. E. Gonçalves, A. K. Duarte, "Mechanisms of hydration/carbonation of basic refractories - Part II: investigation of the kinetics of formation of brucite in fired basic bricks", *Refract. Appl. News* 3, 2, 9-11, 1998.
- [25] P. Brandão, G. E. Gonçalves, A. K. Duarte, "Mechanisms of hydration/carbonation of basic refractories - Part III", *Refract. Appl. News* 8, 6, 23-26, 1998.
- [26] L. F. Amaral, Dissertação de mestrado: Mecanismos de controle da hidratação da magnésia visando sua utilização em concretos refratários. São Carlos: UFSCar, 2009.
- [27] L. F. Amaral, R. Salomão, E. Frollini, V. C. Pandolfelli, "Mecanismos de hidratação do óxido de magnésio", *Cerâmica* 53, 368-372, 2007.
- [28] R. Salomão, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, "A novel magnesia based binder (MBB) for refractory castables", *Interceram* 58, 21-24, 2009.
- [29] R. Salomão, V.C. Pandolfelli, "Reducing the damages of MgO hydration on refractory castables", *Proc. Unified Int. Tech. Conf. Refractories, UNITECR'09*, Salvador, Brazil, 56, 2009.
- [30] K. P. Matabola, E. M. van der Merwe, C. A. Strydom, F. J. W. Labuschagne, "The influence of hydrating agents on the hydration of industrial magnesium oxide", *J. Chem. Technol. Biotechnol* 85, 1569-1574, 2010.
- [31] D. Filippou, N. Katiforis, N. Papassiopi, K. Adam, "On the kinetics of magnesia hydration in magnesium acetate solutions", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 322-328, 1999.
- [32] E. M. van der Merwe, C. A. Strydom, "Hydration of medium reactive magnesium oxide using hydration agents", *J. Therm. Anal. Cal.* 84, 2, 467-471, 2006.
- [33] P. A. Meenan, S. R. Anderson, D. L. Klug, "The influence of impurities and solvents on the crystallization", In: MYERSON, A. S. *Handbook of Industrial Crystallization*, 2nd ed. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 67-100, 2002.
- [34] V. A. Phillips, J. L. Kolbe, H. Opperhauser, "Effect of pH on the growth of Mg(OH)₂ crystals in an aqueous solution environment at 60°C", *J. Crystal Growth* 41, 228-234, 1977.

- [35] C. Yan, D. Xue, L. Zou, X. Yan, W. Wang, "Preparation of magnesium hydroxide nanoflowers", *J. Crystal Growth* 282, 448-454, 2005.
- [36] C. Henrist, J.-P. Mathieu, C. Vogels, A. Rulmont, R. Cloots, "Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in diluted aqueous solution", *J. Crystal Growth* 249, 321-330, 2003.
- [37] C. Wagner, "The mechanism of formation of ionic compounds of higher order (Double salts, spinel, silicates)" *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie* B34, 209-316, 1936.
- [38] G. Bhattacharya, S. Zhang, M. E. Smith, D. D. Jayaseelan, W. E. Lee, "Mineralizing magnesium aluminate spinel formation with B_2O_3 ", *J. Am. Ceram. Soc.* 89, 10, 3034-3042, 2006.
- [39] R. Sarkar, G. Bannerjee, "Effect of addition of TiO_2 on reaction sintered $MgO-Al_2O_3$ spinel", *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, 2133-2141, 2000.
- [40] R. Sarkar, S. K. Das, G. Bannerjee, "Effect of additives on the densification of reaction sintered and presynthesised spinels", *Ceramics International* 29, 55-59, 2003.
- [41] W. Hayden, W. G. Moffatt, J. Wulff, "Structure and Properties of Materials", New York, John Wiley & Sons, Inc., v. III, Mechanical Behavior, 1967.
- [42] R. W. Davidge, "Mechanical behaviour of ceramics", New York, Cambridge University Press, 1979.
- [42] J. B. Wachtman, "Mechanical properties of ceramics", New York, John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [44] J. B. Wachtman Jr., "Elastic deformation of ceramics and other refractory materials", In: J. B. Wachtman Jr., Mechanical and thermal properties of ceramics, NBS Special Publication, 139-168, 1969.
- [45] G. Pickett, "Equations for computing elastic constants from flexural and torsional resonant frequencies of vibration of prisms and cylinders", *Proc. Am. Soc. Testing Mater.* 45, 846-865, 1945.
- [46] ASTM E 1876-07, Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration, 15p., 2007.

- [47] ASTM. Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Sonic Resonance, 7 p., 2000.
- [48] J. B. Wachtman Jr., W. E. Tefft, D. G. Lam Jr., C. S. Apstein, "Exponential temperature dependence of young's modulus for several oxides", *Physical Review* 122, 6, 1754-1759, 1961.
- [49] J. B. Wachtman Jr., D. G. Lam Jr., "Young's modulus of various refractory materials as a function of temperature", *J. Am. Ceram. Soc.* 42, 5, 254-260, 1959.
- [50] W. Schulle, K. Burkhardt, F. Tomsu, "Evaluation of the modulus of elasticity of refractories", *Proc. UNITECR 1999, Berlim*, 410-412, 1999.
- [51] E. D. Case, J. R. Smyth, "Microcracking in large-grain Al_2O_3 ", *Mater. Sci. Engineering* 51, 175-179, 1981.
- [52] N. Tessier-Doyen, J. C. Glandus, M. Huger, "Untypical Young's modulus evolution of model refractories at high temperature", *J. Eur. Ceram. Soc.* 26, 289-295, 2006.
- [53] A. P. Luz, M. Huger, V. C. Pandolfelli, "Hot elastic modulus of Al_2O_3 -SiC-SiO₂-C castables", *Ceramics international* 37, 2335-2345, 2011.
- [54] G. Briche, N. Tessier-Doyen, M. Huger, T. Chotard, "Investigation of the damage behaviour of refractory model materials at high temperature by combined pulso echography and acoustic emission techniques", *J. Eur. Ceram. Soc.* 28, 2835-43, 2008.
- [55] J. Gajda, D. Mcgee, "Elastic properties of calcium aluminate-cement-based concrete", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 76, 4, 81-85, 1997.
- [56] E. Nonnet, N. Lequeux, P. Boch, "Elastic properties of high alumina cement castables from room temperature to 1600°C", *J. Eur. Ceram. Soc.* 19, 1573-1583, 1999.
- [57] R. Salomão, V. C. Pandolfelli, "Hidratação e desidratação de óxido de magnésio em concretos refratários", *Cerâmica* 54, 145-151, 2008.
- [58] K. M. Parker, J. H. Sharp, "Refractory calcium aluminate cements", *J. British Ceram. Trans.* 81, 35-42, 1982.
- [59] J. M. Auvray, C. Gault, M. Huger, "Evolution of elastic properties and microstructural changes versus temperature in bonding phases of alumina and

alumina-magnesia refractory castables”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 3489-3496, 2007.

[60] J. M. Auvray, C. Gault, M. Huger, “Microstructural changes and evolutions of elastic properties versus temperature of alumina and alumina-magnesia refractory castables”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28, 1953-1960, 2008.

[61] S. Spinner, “Elastic moduli of glasses at elevated temperatures by dynamic method”, *J. Am. Ceram. Soc.* 39, 3, 113-118, 1956.

[62] A. E. M. Paiva, Tese: Desenvolvimento de um equipamento para avaliar propriedades elásticas de cerâmicas refratárias a altas temperaturas pelo método de ressonância de barras. Universidade Federal de São Carlos, 2002.

[63] M. A. L. Braulio, G. G. Morbioli, J. Medeiros, J. B. Gallo, V. C. Pandolfelli, “Nano-bonded wide temperature range designed refractory castables”, *J. Am. Ceram. Soc.* 95, 3, 1100-1104, 2012.

[64] A. P. Luz, M. M. Miglioli, T. M. Souza, S. Hashimoto, S. Zhang, V. C. Pandolfelli, “Effect of Al_4SiC_4 on the Al_2O_3 -SiC-SiO₂-C refractory castables performance”, *Ceramics international* 38, 3791-3800, 2012.

[65] J. E. Funk, D. R. Dinger, “Particle Packing, part III: Discrete Versus Continuous Particles Sizes”, *Interceram* 41, 5, 332-333, 1992.

[66] R. Salomão, L.F. Amaral, V. C. Pandolfelli, “Adição de cimento de aluminato de cálcio e seus efeitos na hidratação do óxido de magnésio”, *Cerâmica* 56, 135-140, 2010.

[67] R. Salomão, V. C. Pandolfelli, “The role of hydraulic binders on magnesia containing refractory castables: calcium aluminate cement and hydratable alumina”, *Ceram. Inter.* 35, 3117-3124, 2009.

[68] R. Salomão, V. C. Pandolfelli, “Efeito da adição de microssílica na hidratação do óxido de magnésio em concretos refratários”, *Cerâmica* 54, 43-48, 2008.

[69] R. G. Pileggi, A. E. M. Paiva, J. B. Gallo, V. C. pandolfelli, “A novel rheometer for refractory castables”, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 79, 1, 54-58, 2000.

[70] M. D. M. Innocentini, F. A. Cardoso, M. M. Akyoshi, V. C. Pandolfelli, “Drying stages during the heating of high-alumina, ultra-low-cement refractory castables”, *J. Am. Ceram. Soc.* 86, 7, 1146-48, 2003.

- [71] M. A. L. Braulio, D. H. Milanez, E. Y. Sako, L.R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, "The effect of calcium aluminate cement content on the in-situ spinel expansion", Proceedings of UNITECR'07, Dresden, Alemanha, 540-543, 2007.
- [72] F. T. Ramal Jr., R. Salomão, V. C. Pandolfelli, "Water content and its effect on the drying behaviour of refractory castables", Ref. Appl. News 10, 3, 10-13, 2005.
- [73] R. Reichle, "Anionic Clay Minerals", Chemtech 16, 58-63, 1986.
- [74] A. Vaccari, "Clays and Catalysis: A Promising Future", Applied Clay Science 14, 4, 161-198, 1999.
- [75] G. W. Brindley, and S. Kikkawa, "A crystal-chemical study of Mg, Al and Ni, Al hydroxy-perchlorates and hydroxy-carbonates", Am. Mineral. 64, 836-843, 1979.
- [76] G. Ye, T. Troczynsky, "Hydration of hydratable Alumina in presence of various forms of MgO", Ceramics International 32, 3, 257-262, 2006.
- [77] K. G. Ahari, J. H. Sharp, W. E. Lee, "Hydration of refractory oxides in castable bond systems II: alumina-silica and magnesia-silica mixtures", J. Eur. Ceram. Soc. 22, 495-503, 2002.
- [78] H. S. Tripathi, B. Mukherjee, S. Das, M. K. Haldar, S. K. Das, A. Ghosh, "Synthesis and densification of magnesium aluminate spinel: effect of MgO reactivity", Ceram. Inter. 29, 915-918, 2003.
- [79] M. A. Braulio, J. F. R. Castro, C. Pagliosa, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, "From macro to nano magnesia: designing the in situ spinel expansion", J. Am. Ceram. Soc. 91, 9, 3090-3093, 2008.
- [80] T. M. Souza, M. A. L Braulio, P. Bonadia, V. C. Pandolfelli, "Hidratação da magnésia e seu efeito ligante em concretos refratários sem cimento", aceito para publicação em: Cerâmica (2010).
- [81] C. Parr, L. Bin, B. Valdelièvre, C. Wöhrmeyer, B. Touzo, "The advantages of calcium aluminate cement containing castables for steel ladle applications", Proc. XXXII ALAFAR, Antigua, Guatemala (2004).
- [82] G. K. Layden, G. W. Brindley, "Kinetics of vapor-phase hydration of magnesium oxide", J. Am. Ceram. Soc. 46, 11, 518-522, 1963.

- [83] R. Salomão, V.C. Pandolfelli, "Reducing the damages of MgO hydration on refractory castables", Proc. Unified Int. Tech. Conf. Refractories, UNITECR'09, Salvador, Brazil, 56, 2009.
- [84] J. White, Magnesia-Based Refractories, In: A. M. Alper, High Temperature Oxides, Academic Press, New York, 77-141, 1970.
- [85] B. Myrhe, B. Sandberg, "The use of microsilica in refractory castables", disponível em: www.refractories.elkem.com/dav/b360ef3589.PDF, acesso Julho 2012.
- [86] B. Sandberg, T. Mosberg, "Use of microsilica in binder systems for ultra-low cement castables and basic, cement-free castables", Ceramic Transaction 4, 245-258, 1989.
- [87] N. Li, Y. Wei, B. Myhre, C. Odegard, "Properties of MgO castables and effects of reaction in microsilica-MgO bond system" , Proc. UNITECR 1999, Berlin, Germany, 97-101, 1999.
- [88] J. Temuujin, K. Okada, K. J. D. Mackenzie, "Role of water in the mechanochemical reactions of MgO-SiO₂ systems", J. Solid State Chem. 138, 169-177, 1998.
- [89] G. L. Kalousek, D. Mui, "Studies on formation and recrystallization of intermediate reaction products in the system magnesia-silica-water", J. Am. Ceram. Soc. 37, 2, 38-41, 1954.
- [90] J. Chi-Sun Yang, "The system magnesia-silica-water below 300°C: I, Low-temperature phases from 100°C to 300°C and their properties", J. Am. Ceram. Soc. 43, 10, 542-549, 1960.
- [91] R. G. Munro, "Evaluated Material Properties for a sintered α -alumina", J. Am. Ceram. Soc. 80, 8, 1919-1928, 1997.
- [92] W. C. Oliver, G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", J. Mater. Res. 7, 6, 1564-1583, 1992.
- [93] G. A. Parks, "The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems", Chem. Rev. 65, 177-195, 1995.

- [94] N. A. Vasil'eva, L. M. Plyasova; G. V Odegova, "Defect magnesium oxides containing acetate and nitrate ion fragments incorporated in the oxide structure", *Kinet. Catal.* 47, 3, 437-444, 2006.
- [95] G. ZOU, W. Chen, R. Liu, Z. Xu, "Morphology-tunable synthesis and characterization of $Mg(OH)_2$ films via a cathodic electrochemical process", *Materials Chemistry and Physics* 107, 85-90, 2008.
- [96] R. Salomão, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, "Aditivos de secagem para concretos refratários: pó de alumínio e fibras poliméricas", *Cerâmica* 54, 259-267, 2008.
- [97] B. Myhre, "Tabular alumina based refractory castables - Part 3: Reactions in the bond phase of microsilica containing refractory castables", *Tech. Rep.*, Elkem.
- [98] E. Y. Sako, M. A. L. Braulio, D. H. Milanez, P. O. Brant, V. C. Pandolfelli, "Microsilica role in the CA_6 formation in cement-bonded spinel refractory castables", *J. Mater. Processing Technology* 209, 5552-5557, 2009.
- [99] J. M. R. Mercury, X. Turrillas, A. H. de Aza, P. Pena, "Calcium aluminates hydration in presence of amorphous SiO_2 at temperatures below $90^\circ C$ ", *J. Solid State Chem.* 179, 2988-2997, 2006.
- [100] P. S. Silva, F. P. Glasser, "Phase relations in the system $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ relevant to metakaolin - calcium hydroxide hydration", *Cem. Concr. Res.* 23, 627-639, 1993.
- [101] S. Goberis, I. Pundene, A. Shpokauaskas, T. Wala, "Microsilica tested as a component for the binder of a medium-cement refractory castable", *Refractories and Industrial Ceramics* 44, 4, 205-210, 2003.
- [102] E. Y. Sako, M. A. L. Braulio, E. Zinngrebe, S. R. van der Laan, V. C. Pandolfelli, "Fundamentals and applications on in situ spinel formation mechanisms in Al_2O_3-MgO refractory castables", *Ceramics international* 38, 3, 2243-2251, 2011.
- [103] M. A. L. Braulio, G. G. Morbioli, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, "Novel features of nanoscaled particles addition to alumina-magnesia refractory castables", *J. Am. Ceram. Soc.* 93, 9, 2606-2610, 2010.

- [104] E. Y. Sako, M. A. L. Braulio, E. Zinggrebe, S. R. van der Laan, V. C. Pandolfelli, "In depth microstructural evolution analyses of cement-bonded spinel refractory castables: novel insights regarding spinel and CA_6 formation", *J. Am. Ceram. Soc.* 95, 5, 1732-1740, 2012.
- [105] Binary oxide systems, In: *Slag Atlas*, Düsseldorf, Germany, Verun Deutscher Eisenhüttenleute, p. 50, 1995.
- [106] B. Sandberg, B. Myhre, J. L. Holm, "Castables in the system $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ", *Unified Int. Tech. Conf. Refractories, UNITECR'95*, Kyoto, Japan, 1995.
- [107] M. A. L. Braulio, M. F. Maia, P. O. Brant, V. C. Pandolfelli, "Mineralizing agents for alumina-magnesia refractory castables", *Proc. Unified Int. Tech. Conf. Refractories, UNITECR'09*, Salvador, Brasil, 2009.
- [108] M. A. L. Braulio, V. C. Pandolfelli, "Tailoring the microstructure of cement-bonded alumina-magnesia refractory castables", *J. Am. Ceram. Soc.* 93, 2981-2985, 2010.
- [109] A. Duncanson, R. W. H. Stevenson, "Some properties of magnesium fluoride crystallized from the melt", *Proc. Phys. Soc.* 72, 1001-1006, 1958.
- [110] R. A. Sharma, "Phase equilibria and structural species in MgF_2-MgO , MgF_2-CaO , and $MgF_2-Al_2O_3$ systems", *J. Am. Ceram. Soc.* 71, 4, 272-276, 1988.
- [111] R. E. Carter, "Mechanism of solid-state reaction between magnesium oxide and aluminum oxide and between magnesium oxide and ferric oxide", *J. Am. Ceram. Soc.* 44, 3, 116-120, 1961.
- [112] L. Navias, "Preparation and properties of spinel made by vapor transport and diffusion in the system $MgO-Al_2O_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.* 44, 9, 434-446, 1961.
- [113] E. Kostic, S. Boskovic, S. Kiss, "Influence of fluorine ion on the spinel synthesis", *J. Materials Science* 1, 507-510, 1952.
- [114] D. R. Messier, "Kinetics of high-temperature hydrolysis of magnesium fluoride: I, Evaluation of reaction mechanism", *J. Am. Ceram. Soc.* 48, 9, 452-459, 1965.

- [115] D. R. Messier, "Kinetics of high-temperature hydrolysis of magnesium fluoride: II, influence of specimen geometry and type and of product layers", *J. Am. Ceram. Soc.* 48, 9, 459-463, 1965.
- [116] J. L. Booster, J. H. L. Voncken, A. vanSandwijk, M. A. Reuter, "Characterization of hydroxyl-bearing magnesium fluoride containing physically bound water", *Powder Diffraction* 17, 2, 112-118, 2002.
- [117] W. A. Crichton, J.B. Parise, H. Müller, J. Breger, W.G. Marshall, M.D. Welch, "Synthesis and structure of magnesium hydroxide fluoride, Mg(OH)F: a topological intermediate between brucite- and rutile-type structures", *Mineralogical Magazine* 76, 1, 25-36, 2012.
- [118] M. Shimbo, O. Yamamoto, S. Hayashi, Z. Nakagawa, "Influence of addition of AlF₃ on thermal decomposition of Gibbsite and phase transition of the intermediate alumina to alfa-alumina", *J. Ceram. Soc. Japan* 115, 9, 536-540, 2007.
- [119] D. M. Burt, "Lunar mining of oxygen using fluorine", *Lunar and Planetary Institute, Houston*, 423-428, 1992.
- [120] A. I. Zaitsev, N. V. Korolyov; B. M. Mogutnov, "Phase equilibria in the CaF₂-Al₂O₃-CaO system", *J. Materials Science* 26, 1588-1600, 1991.
- [121] E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie, "Phase diagrams for ceramists", *Columbus, Ohio, Am.Ceram. Soc.* 2, 1969.
- [122] E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie, "Phase diagrams for ceramists", *Columbus, Ohio, Am.Ceram. Soc.* 3, 1975.
- [123] A. H. Silver, P. J. Bray, "Nuclear magnetic resonance absorption in glass. I. Nuclear quadrupole effects in boron oxide, soda-boric oxide, and borosilicate glasses", *J. Chem. Phys.* 29, 984-990, 1958.
- [124] J. Krogh-Moe, "The structure of vitreous and liquid boron oxide", *J. Non-Cryst. Solids* 1, 269-284, 1969.
- [125] E. I. Kamitsos; M. A. Karakassides, G. D. Chryssikost," Vibrational spectra of magnesium-sodium-borate glasses 2: raman and Mid-infrared investigation of the network structure", *J. Phys. Chem.* 91, 1073-1079, 1987.
- [126] B. N. Meera, J. Ramakrishna, "Raman spectral studies of borate glasses", *J. Non-Cryst. Solids* 159, 1-21, 1993.

- [127] D. Maniu, T. Iliescu, I. Ardelean, S. Cinta-Pinzaru, N. Tarcea, W. Kiefer, "Raman study on B_2O_3 -CaO glasses", *J. Mol. Struct.* 651, 485-488, 2003.
- [128] H. M. Davis, M. A. Knight, "The system magnesium oxide-boric oxide", *J. Am. Ceram. Soc.* 28, 4, 97-102, 1945.
- [129] B. L. Fletcher, J. R. Stevenson, A. Whitaker, "A. Phase equilibria in the system CaO-MgO- B_2O_3 at $900^\circ C$ ", *J. Am. Ceram. Soc.* 53, 2, 95-97, 1970.
- [130] S. J. Kiss; E. Kostic, S. Boskovic, "The influence of B_2O_3 on spinel formation in the Al_2O_3 -MgO- B_2O_3 system", *Sci. Ceram.* 12, 195-198, 1984.
- [131] T. Wang, A. Yamaguchi, "Oxidation protection of MgO-C refractories by means of $Al_8B_4C_7$ ", *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 577-582, 2001.
- [132] S. Maitra, S. Das, A. Sen, "The role of TiO_2 in the densification of low cement Al_2O_3 -MgO spinel castable", *Ceramics international* 33, 239-243, 2007.
- [133] C. J. Ball, G. J. Thorogood, E. R. Vance, "Thermal expansion coefficients of zirconolite ($CaZrTi_2O_7$) and perovskite ($CaTiO_3$) from X-ray powder diffraction analysis", *J. Nucl. Mater.* 190, 298-301, 1992.
- [134] C.-H. Chen, H. Awaji, "Temperature dependence of mechanical properties of aluminum titanate ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 13-18, 2007.
- [135] D. R. Clarke, "Microfracture in brittle solids resulting from anisotropic shape changes", *Acta Metallurgica* 28, 913-924, 1980.
- [136] J. A. Imlach, F. P. Glasser, "Phase equilibria in the system CaO- Al_2O_3 - TiO_2 ", *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 67, 581-609, 1968.
- [137] R. D. Bagley, I. B. Cutler, D. L. Johnson, "Effect of TiO_2 on the initial sintering of Al_2O_3 ", *J. Am. Ceram. Soc.* 53, 3, 136-141, 1970.
- [138] E. R. Winkler, J. F. Sarver, I. B. Cutler, "Solid solution of titanium dioxide in aluminium oxide", *J. Am. Ceram. Soc.* 49, 12, 634-637, 1966.
- [139] B. Freudenberg, A. Mocellin, "Aluminium titanate formation by solid-state reaction of fine Al_2O_3 and TiO_2 powders", *J. Am. Ceram. Soc.* 70, 1, 33-38, 1987.
- [140] G. Tilloca, "Thermal stabilization of aluminium titanate and properties of aluminium titanate solid solution", *J. Mater. Sci.* 26, 2809-2814, 1991.
- [141] I. Balint, K.-I. Aika, "Specific defect sites creation by doping MgO with lithium and titanium", *Applied Surf. Sci.* 173, 296-306, 2001.

- [142] W. Wang, X. Qiao, J. Chen, F. Tan, H. Li, "Influence of titanium doping on the structure and morphology of MgO prepared by coprecipitation method", *Materials Characterization* 60, 858-862, 2009.
- [143] Y. B. Lee, H. C. Park, K. D. Oh, F. L. Riley, "Sintering and microstructure development in the system MgO-TiO₂", *J. Mat. Sci.* 33, 4321-4325, 1998.
- [144] R. Naghizadeh, H. R. Rezaie, F. Golestani-Fard, "Effect of TiO₂ on phase evolution and microstructure of MgAl₂O₄ spinel in different atmospheres", *Ceramics international* 37, 349-354, 2011.
- [145] R. Lodha, G. Oprea, T. Troczynski, "Role of Ti⁴⁺ and Sn⁴⁺ ions in spinel formation and reactive sintering of magnesia-rich ceramics", *Ceramics international* 37, 465-470, 2011.
- [146] T. Sato, M. Shirai, K. Tanaka, Y. Kawabe, E. Hanamura, "Strong blue emission from Ti-doped MgAl₂O₄ crystals", *J. Luminescence* 114, 155-161, 2005.
- [147] A. Jouini, H. Sato, A. Yoshikawa, T. Fukuda, G. Boulon, K. Kato, E. Hanamura, "Crystal growth and optical absorption of pure and Ti, Mn-doped MgAl₂O₄ spinel", *J. Crystal Growth* 287, 313-317, 2006.
- [148] M. A. Brulio, D. H. Milanez, E. Y. Sako, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, "Are refractory aggregates inert?", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 87, 3, 27-32, 2007.
- [149] K. Keil; L. H. Fuchs, "Hibonite [Ca₂(Al,Ti)₂₄O₃₈] from the leoville and allende chondritic meteorites", *Earth Planet. Sci. Lett.* 12, 184-190, 1971.
- [150] J. R. Beckett, D. Live, Fun-Dow Tsay, L. Grossman, E. Stolper, "Ti³⁺ in meteoritic and synthetic hibonite", *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1479-1495, 1988.
- [151] T. M. Souza, M. A. L. Brulio, A. P. Luz, P. Bonadia, V. C. Pandolfelli, "Systemic analysis of MgO hydration effects on alumina-magnesia refractory castables", *Ceramics International* 38, 3969-3976, 2012.
- [152] M. R. Ismael, R. D. Anjos, R. Salomão, V. C. Pandolfelli, "Colloidal silica as a nanostructured binder for refractory castables", *Ref. Appl. News* 11, 4, 16-20, 2006.

- [153] M. A. L. Braulio, C. Tontrup, J. Medeiros, V. C. Pandolfelli, "Colloidal alumina as a novel castable bonding system", Ref. World Forum 3, 3, 135-141, 2011.
- [154] E. Prestes, D. T. Gomes, J. Medeiros, J. L. B. C. Veiga, V. C. Pandolfelli, "High-performance nano-bonded castables for petrochemical applications", Ref. World Forum 4, 3, In press, 2012.
- [155] M. A. L. Braulio, G. G. Morbioli; V. C. Pandolfelli, "Advanced boron-containing Al_2O_3 -MgO refractory castables", J. Am. Ceram. Soc. 94, 10, 3467-3472, 2011.
- [156] R. K. Iler, "The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloidal and surface properties, and biochemistry", New York, Wiley, 866p, 1979.
- [157] F. A. Cardoso, M. D. M. Innocentini, M. F. S. Miranda, F. A. O. Valenzuela, V. C. Pandolfelli, "Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables", J. Eur. Ceram. Soc. 24, 797-802, 2004.
- [158] A. P. Luz, V. C. pandolfelli, "Artigo de revisão: Atuação dos antioxidantes em refratários contendo carbono", Cerâmica 53, 334-344, 2007.