

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

CONCRETOS REFROTÁRIOS FLEXÍVEIS BASEADOS NO SISTEMA
ALUMINA-MAGNÉSIA-TITÂNIA

Bruno Reitmann Pagliarini

São Carlos-SP
2026

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

CONCRETOS REFRAATÓRIOS FLEXÍVEIS BASEADOS NO SISTEMA
ALUMINA-MAGNÉSIA-TITÂNIA

Bruno Reitmann Pagliarini

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

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Coorientador: Dr. Otávio Henrique Borges

Agência Financiadora: CAPES - Processo: 88887.952477/2024-00

São Carlos-SP

2026

DEDICATÓRIA

Às minhas irmãs, Bárbara e Bianca, por me mostrarem a determinação necessária para voar e a cumplicidade para saber que nunca preciso voar sozinho.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos
(2024).



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

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Bruno Reitmann Pagliarini, realizada em 27/02/2026.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli (UFSCar)

Prof. Dr. Francisco Gil Coury (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Pagliosa Neto (RHI Magnesita)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli pela brilhante orientação, suporte e incontáveis ensinamentos ao longo do desenvolvimento desta dissertação e, principalmente, pela confiança depositada em meu potencial. Estendo estes agradecimentos ao Dr. Otávio Henrique Borges, coorientador deste trabalho, por seu apoio indispensável, sua paciência e parceria no decorrer deste processo.

Ao Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM) e seus membros por me acolherem e serem um constante exemplo de excelência da ciência nacional. Agradeço especialmente o técnico do laboratório, Thiago Augusto Ferreira da Silva pelos treinamentos, suporte e amizade.

Ao Dr. Carlos Pagliosa Neto e ao Dr. Luís Otávio Zapparoli Falsetti pelas ricas discussões que contribuíram imensamente para o avanço deste trabalho e para as publicações científicas que dele foram frutos.

À minha mãe, Andrea, por ser minha fortaleza e guia e por sonhar cada passo desta trajetória comigo. Ao meu pai, Valdir (*in memoriam*), pelas lembranças e ensinamentos que até hoje me norteiam.

Às minhas irmãs, Bárbara e Bianca, por me prestarem infinito suporte, por me possibilitarem viver grande parte das experiências que tive neste processo, pelos inúmeros conselhos e por me inspirarem a sempre sonhar alto e batalhar pelos meus objetivos.

Ao meu marido, Luan, por viver este processo todo ao meu lado, ser meu porto seguro e refúgio nos momentos de dificuldades, por sempre colocar um sorriso no meu rosto e estar ao comigo para celebrar cada conquista.

Aos meus familiares, especialmente minha avó Ilce, minha madrinha Luciana, meu padrasto Valdir e meu tio Marcos, por serem uma rede de apoio e amor inabalável.

Aos meus amigos que, mesmo com minhas longas ausências, nunca me abandonaram e sempre me deram forças.

Ao Prof. Dr. Francisco Gil Coury por sua generosidade em me acolher como estagiário em docência em sua disciplina e pelos ensinamentos na área de simulação computacional.

À empresa RHI Magnesita pela parceria estabelecida com o GEMM e por sua contribuição no fornecimento de matérias-primas utilizadas neste trabalho.

À *Federation for International Refractory Research and Education* (FIRE) e à *American Ceramic Society* (ACerS) pelo respaldo financeiro que viabilizou a minha participação em eventos internacionais de referência no setor de refratários.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.952477/2024-00.

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

RESUMO

Os concretos refratários são componentes essenciais em indústrias de base, como a siderurgia e setor cimenteiro, que estão muitas vezes submetidos a falha devido a variações termomecânicas cíclicas. Para estender a vida útil desses revestimentos, tem-se buscado o desenvolvimento de refratários flexíveis, que utilizam o controle microestrutural para dissipar tensões sem comprometer a integridade global da estrutura. Neste contexto, o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ (AMT) surge como um promissor sistema para tal finalidade, visto apresentar fases como espinélios (MgAl_2O_4 e Mg_2TiO_4) e pseudobrookitas (Al_2TiO_5 e MgTi_2O_5) de alto potencial de tenacificação estrutural. O objetivo central desta dissertação foi desenvolver e otimizar composições de concretos refratários com superior flexibilidade baseados neste sistema. O estudo correlacionou termodinâmica computacional e resultados experimentais de caracterização avançada para identificar proporções de óxidos que maximizassem a tenacificação por microtrincamento, preservando a estabilidade do sistema. Os resultados confirmaram que a formação *in situ* de pseudobrookita complexa é a principal responsável pela da flexibilidade, gerando uma rede de microtrincas devido à sua elevada anisotropia de expansão térmica. A adição de titânia até uma razão 50M-50T resultou em alto nível de microtrincamento, mas acima deste valor causou perda de coesão estrutural. A proporção 80M-20T foi a que melhor equilibrou os efeitos da densificação com a formação controlada de microtrincas, resultando em alta integridade mecânica e elevada resistência ao dano por choque térmico. Esta dissertação confirma que a flexibilidade em refratários de alumina pode ser projetada por meio do microtrincamento controlado, utilizando o teor de titânia como estratégia para ampliar a vida útil do material. O trabalho consolida o sistema AMT como uma base versátil para a indústria de alta temperatura, destacando a importância de integrar cálculos termodinâmicos à caracterização experimental no desenvolvimento de materiais avançados.

Palavras-chave: Tenacificação; Titânia; Simulação termodinâmica; Pseudobrookita; Microtrincamento.

ABSTRACT

FLEXIBLE REFRACTORY CASTABLES BASED ON THE ALUMINA-MAGNESIA-TITANIA SYSTEM

Refractory castables are essential components for industries, such as the steel and cement sectors, which are often subject to failure due to cyclic thermomechanical variations. To extend the service life of these linings, research has sought the development of flexible refractories, which make use of microstructural control to dissipate stress without affecting the overall integrity of the structure. In this context, the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ (AMT) system emerges as a promising system for such a purpose, given that it presents phases such as spinels (MgAl_2O_4 and Mg_2TiO_4) and pseudobrookites (Al_2TiO_5 and MgTi_2O_5) with high potential for structural toughening. The central objective of this dissertation was to develop and optimize refractory castable compositions with superior flexibility based on this system. This study correlated computational thermodynamics and advanced experimental characterization results to identify oxide ratios that would maximize microcrack-induced toughening while preserving system stability. The results confirmed that the *in-situ* formation of complex pseudobrookite is the primary responsible for flexibility, generating a network of microcracks due to its high thermal expansion anisotropy, observing that the addition of titania up to a 50M-50T ratio resulted in a high level of microcracking, but above this threshold it caused a loss of structural cohesion. The 80M-20T ratio was the one that best balanced the effects of densification with controlled microcrack formation, resulting in high mechanical integrity and high resistance to thermal shock damage. This dissertation confirms that flexibility in alumina refractories can be engineered through controlled microcracking, using titania content as a strategy to extend the material's service life. This work consolidates the AMT system as a versatile base for the high-temperature industry and highlighting the importance of integrating thermodynamic calculations with experimental characterization in the development of advanced materials.

Keywords: Toughening; Titania; Thermodynamic simulation; Pseudobrookite; Microcracking.

PUBLICAÇÕES

Artigos em periódicos científicos

- REITMANN, B.; BORGES, O.H.; FALSETTI, L.O.Z.; PAGLIOSA NETO, C.; PANDOLFELLI, V.C. Flexible refractory castables based on the Al_2O_3 -MgO- TiO_2 system. In: CERAMICS INTERNATIONAL, 2025. v. 51. p. 20822–20829. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.02.251>.
- REITMANN, B.; BORGES, O.H.; FALSETTI, L.O.Z.; PAGLIOSA NETO, C.; PANDOLFELLI, V.C. Tailoring titania content for optimized toughening and mechanical performance in flexible Al_2O_3 -MgO- TiO_2 refractory castables. In: CERAMICS INTERNATIONAL, 2026. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2026.02.335>.

Participação em congressos

- REITMANN, B.; BORGES, O. H.; FALSETTI, L. O. Z.; PAGLIOSA NETO, C.; PANDOLFELLI, V. C. Flexible refractory castables based on Al_2O_3 -MgO- TiO_2 system: The role of pseudobrookite and intermediary spinels. In: XLIII ALAFAR 2024. Lima – Peru, 2024.
- REITMANN, B.; BORGES, O. H.; FALSETTI, L. O. Z.; PAGLIOSA NETO, C.; PANDOLFELLI, V. C. Optimization of Al_2O_3 -MgO- TiO_2 castables for enhanced flexibility: The toughening effect of titania addition. In: 19th UNITECR Biennial Worldwide Congress on Refractories. Cancún – México, 2025.
- REITMANN, B.; BORGES, O. H.; FALSETTI, L. O. Z.; PAGLIOSA NETO, C.; PANDOLFELLI, V. C. Tailoring titania content to design Al_2O_3 -MgO- TiO_2 flexible castables. In: 9th International Postgraduates Seminar on Refractories. Wuhan – China, 2025.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	v
PUBLICAÇÕES.....	vi
ÍNDICE DE ASSUNTOS	vii
ÍNDICE DE TABELAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 – ESTUDO TERMODINÂMICO COMPUTACIONAL DO SISTEMA ALUMINA-MAGNÉSIA-TITÂNIA.....	8
2.1 Introdução.....	8
2.2 Revisão Bibliográfica.....	13
2.2.1 Sistema binário Al ₂ O ₃ –MgO	13
2.2.2 Óxido de titânio.....	18
2.2.3 Sistema ternário Al ₂ O ₃ –MgO–TiO ₂	20
2.3 Materiais e Métodos	24
2.4 Resultados e discussões.....	29
2.4.1 Diagramas de fase.....	29
2.4.2 Análise termodinâmica dos espinélios e pseudobrookitas.....	38
2.4.3 Formulação e composição dos concretos refratários	41
2.4.4 Simulações de corrosão do refratário	46
2.5 Conclusões.....	51
CAPÍTULO 3 – FLEXIBILIDADE E INTEGRIDADE MECÂNICA DE CONCRETOS REFRAATÓRIOS DO SISTEMA AMT	54
3.1 Introdução.....	54
3.2 Revisão Bibliográfica ou estado da arte	60
3.2.1 Fundamentos de concretos refratários flexíveis	60
3.2.2 Tenacificação no sistema Al ₂ O ₃ –MgO–TiO ₂	66
3.3 Materiais e Métodos	68

3.3.1	Matérias-primas	68
3.3.2	Formulação dos concretos refratários	69
3.3.3	Processamento dos corpos-de-prova	71
3.3.4	Caracterização físico-mecânica.....	71
3.3.5	Caracterização termomecânica	72
3.3.6	Caracterização da estrutura de poros e trincas	75
3.3.7	Caracterização mineralógica e microestrutural.....	75
3.4	Resultados e Discussão.....	76
3.4.1	Parte 1 – Refratários flexíveis a partir do sistema Al_2O_3 -MgO-TiO ₂	76
3.4.2	Parte 2 – Otimização do teor de titânia adicionado.....	89
3.5	Conclusões.....	106
CAPÍTULO 4 - DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES.....		108
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....		111
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		112

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1: Composição química (%p) dos agentes corrosivos utilizadas nos cálculos termodinâmicos. Os valores foram fornecidos por parceiros industriais.	29
Tabela 2.2: Reações invariantes referentes ao sistema alumina-magnésia ilustrado na Figura 2.12.	30
Tabela 2.3: Reações invariantes referentes ao sistema alumina-titânia ilustrado na Figura 2.13.	32
Tabela 2.4: Reações invariantes referentes ao sistema magnésia-titânia ilustrado na Figura 2.14.	34
Tabela 2.5: Parâmetros das transformações invariantes do diagrama ternário do sistema AMT.	37
Tabela 2.6: Proporção entre óxidos que devem formar a fração fina para resultar em 21 %p de fases tenacificantes no concreto refratário.	42
Tabela 2.7: Distribuição quantitativa de fases (%p) formadas para cada composição de concreto refratário.	43
Tabela 3.1: Coeficientes de expansão térmica das fases corundum e espinélio dentro do sistema AMT.	67
Tabela 3.2: Coeficientes de expansão térmica da fase pseudobrookita do sistema AMT de acordo com sua direção cristalográfica.	68
Tabela 3.3: Composições das formulações dos refratários estudados em porcentagem em peso.	70
Tabela 3.4: Composição quantitativa de fases em massa obtidas pelo refinamento de Rietveld dos padrões de difração de raios X.	79

Tabela 3.5: Distribuição quantitativa de fases (%p) detectadas por DRX definidas por refinamento de Rietveld.....	92
Tabela 3.6: Resultados de densidade da picnometria de He e valores calculados de densidade aparente, fechada e total.....	102
Tabela 3.7: Composições elementares de espectros pontuais avaliadas via espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e fórmula química baseada nos resultados de EDS, relacionadas às regiões indicadas na Figura 3.24.	105

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1: Navio Schenectady com casco rompido por fatura frágil em porto Polonês [5].	2
Figura 1.2: Itacolumita evidenciando (a) sua flexibilidade macroscópica e (b) sua microestrutura de grãos de quartzos intertravados. Adaptado de [10].	3
Figura 2.1: Desenho presente no projeto de 1673 da Máquina Aritmética [32].	9
Figura 2.2: Visão esquemáticas da metodologia CALPHAD. Adaptado de [27].	10
Figura 2.3: Diagrama binário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$. Adaptado de [74].	15
Figura 2.4: Formação do espinélio a partir de alumina e magnésia por meio do mecanismo de Wagner [74].	16
Figura 2.5: Esquema de corrosão do revestimento refratário por escória evidenciando os estágios de penetração (i), dissolução (ii) e erosão (iii). Adaptado de [79].	17
Figura 2.6: Diagrama binário $\text{TiO}_2 - \text{MgO}$. Adaptado de [83].	19
Figura 2.7: Diagrama binário $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Adaptado de [46].	20
Figura 2.8: Diagrama ternário de equilíbrio de fases experimental do sistema AMT em fração mássica. As linhas do tipo traço e ponto em laranja e ciano indicam os campos ternários a 1400 e 1550 °C respectivamente. As linhas de divisão azul e rosa representam as linhas de solução sólida das fases espinélio e pseudobrookita respectivamente a 1700 °C [76].	21
Figura 2.9: Possíveis configurações para as fases pseudobrookita (a) e espinélio (b) segundo a descrição termodinâmica. Os planos destacados indicam as configurações que resultam em neutralidade eletrônica da fase. Adaptado de [46].	23

Figura 2.10: Proporções assumidas para o sistema refratário para a definição dos parâmetros de entrada nos cálculos termodinâmicos.....	26
Figura 2.11: Tipos de comportamento de interação entre refratário e agente corrosivo na simulação de corrosão por termodinâmica computacional.	28
Figura 2.12: Diagrama binário do sistema Al_2O_3 - MgO calculado via termodinâmica computacional.....	30
Figura 2.13: Diagrama binário do sistema Al_2O_3 - TiO_2 calculado via termodinâmica computacional.....	32
Figura 2.14: Diagrama binário do sistema MgO - TiO_2 calculado via termodinâmica computacional.....	34
Figura 2.15: Isoterma a 1500 °C do diagrama ternário do sistema AMT calculada via termodinâmica computacional. Cada eixo representa a fração em massa de cada um dos óxidos presentes. Cor = Corundum, lmt = Ilmenita, Spn = Espinélio, Psb = Pseudobrookita e Rut = Rutila.....	36
Figura 2.16: Superfície <i>liquidus</i> do diagrama ternário do sistema AMT determinada via termodinâmica computacional.....	37
Figura 2.17: Distribuição iônica dentro dos sítios tetraedrais (linhas contínuas) e octaedrais (linhas tracejadas) da estrutura do espinélio no sistema AMT.	40
Figura 2.18: Distribuição iônica dentro dos sítios M_1 (linhas contínuas) e M_2 (linhas tracejadas) da estrutura da pseudobrookita no sistema AMT.	41
Figura 2.19: Estabilidade de fases em relação à temperatura para cada composição de concreto refratário estudado. Os eixos X e Y são referentes respectivamente a temperatura e fração em massa.	45
Figura 2.20: Fases formadas entre o contato do concreto refratário e escória de panela de aço para as composições a) 0M-100T, b) 50M-50T e c) 100M-0T.	47

- Figura 2.21:** Fases formadas entre o contato do concreto refratário e escória faialítica para as composições a) 0M-100T, b) 50M-50T e c) 100M-0T.48
- Figura 2.22:** Fases formadas entre o contato do concreto refratário e clínquer para as composições a) 0M-100T, b) 50M-50T e c) 100M-0T.50
- Figura 2.23:** Índice de resistência a corrosão (A) simulado para cada composição em diferentes condições de agressão.51
- Figura 3.1:** Estrutura de um fomo rotativo e seus principais componentes.55
- Figura 3.2:** Solicitações mecânicas cíclicas decorrentes da rotação do forno indicadas pelas setas. Setas convergentes indicam tensões de compressão enquanto setas divergentes indicam tração. a) Ovalidade na região dos discos de apoio. b) Flexão na região entre dois apoios. Adaptado de [14].56
- Figura 3.3:** Estrutura esquemática do funcionamento de um forno panela. Adaptado de [115].58
- Figura 3.4:** Mecanismos de tenacificação extrínsecos e suas interações com a trinca em propagação. Adaptado de [124].61
- Figura 3.5:** Efeito da incompatibilidade de coeficientes de dilatação térmica do agregado e da matriz quando submetidos a um resfriamento. Adaptado de [3].64
- Figura 3.6:** Distribuição do tamanho de partículas das matérias-primas selecionadas para ajustar os teores de óxidos das composições.70
- Figura 3.7:** Histerese esperada no ensaio de módulo elástico *in situ* para concretos refratários microtrincados. As curvas contínua e tracejada indicam as etapas de aquecimento e resfriamento, respectivamente.74
- Figura 3.8:** Diagrama ternário do sistema AMT evidenciando a proporção entre MgO e TiO₂ (linhas vermelhas tracejadas) de cada formulação. As proporções

aqui indicadas referem-se estritamente à fração fina do concreto. ● = 100M-0T;
 ■ = 80M-20T; ▲ = 50M-50T; ◆ = 20M-80T; ★ = 0M-100T.77

Figura 3.9: Difrátogramas das amostras de concreto refratário queimadas a 1500 °C/5 h. ◆ = Al₂O₃; ♠ = MgAl₂O₄; ★ = TiO₂; ♥ = Al₂TiO₅; ♣ = Na₂O·4MgO·15Al₂O₃; ▼ = Na₂O·11Al₂O₃; ● = Na₂O·Al₂O₃·6TiO₂.78

Figura 3.10: Resultados de sinterabilidade assistida das amostras calcinadas (600 °C/5 h). As linhas contínuas indicam os dados de deformação enquanto as linhas tracejadas indicam as derivadas destes perfis de deformação.81

Figura 3.11: Propriedades físico-mecânicas. a) Variação linear dimensional e porosidade aparente e b) resistência à flexão das amostras queimadas a 1500 °C por 5 h.83

Figura 3.12: Resultados de módulo elástico *in situ* medidos até 1400 °C das amostras queimadas a 1500 °C/5 h. A e R referem-se respectivamente, neste gráfico, às etapas de aquecimento e resfriamento, executadas a uma taxa de 2 °C/min.84

Figura 3.13: Ensaio de fadiga térmica sob 10 ciclos de ΔT = 1000 °C. a) Valores absolutos de E medidos a cada 2 ciclos. b) Valores de E retido ao longo dos ciclos.86

Figura 3.14: Microestruturas avaliadas via microscopia de elétrons retroespalhados para as composições 50M-50T (a e d), 80M-20T (b e e) e 100M-0T (c).88

Figura 3.15: Isoterma do diagrama ternário do sistema AMT a 1500 °C (%p) destacando os campos de equilíbrio termodinâmico das fases corundum (Cor), espinélio (Spn) e pseudobrookita (Psb). As linhas vermelhas tracejadas indicam cada razão mássica constante de MgO/(MgO+TiO₂). Seguindo a direção da seta azul tracejada, cada ponto corresponde a uma composição da matriz do concreto (100M-0T, 90M-10T, 80M-20T, 70M-30T, 60M-40T e 50M-50T).90

- Figura 3.16:** Padrões de DRX das amostras queimadas a 1500 °C/5 h. ♦ = Al₂O₃; ♠ = MgAl₂O₄; ♥ = Al₂TiO₅; ♣ = Na₂O·4MgO·15Al₂O₃; ▼ = Na₂O·11Al₂O₃.
.....91
- Figura 3.17:** Proporção de pseudobrookita (P) dentro do total das fases tenacificantes – espinélio e pseudobrookita (S+P) – comparando a predição das simulações via FactSage (linha tracejada) com os resultados do refinamento de Rietveld (linha contínua) para cada composição após queima (1500 °C/5 h).93
- Figura 3.18:** Ensaio de sinterabilidade assistida, executado em amostras calcinadas (600 °C / 5 h). (a) Variação dimensional. (b) Derivada dos perfis de variação dimensional.....94
- Figura 3.19:** Propriedades físicas e mecânicas de amostras queimadas a 1500 °C por 5 h.96
- Figura 3.20:** Teste de fadiga térmica (até 10 ciclos de $\Delta T = 1000$ °C). a) Valores de módulo elástico medidos a cada 2 ciclos. b) Módulo elástico retido ao longo dos ciclos.97
- Figura 3.21:** Módulo elástico *in situ* em função da temperatura até 1400 °C para: (a) composições com baixa adição de titânia (0T a 20T) e (b) com alto teor adicionado (30T a 50T). Na figura A e R referem-se respectivamente às etapas de aquecimento e resfriamento, ambas a uma taxa de 2 °C/min.....99
- Figura 3.22:** Resultados da porosimetria de intrusão de mercúrio (MIP) para as composições após queima a 1500 °C/5 h (linhas tracejadas) e após serem submetidas a 10 ciclos de ciclagem térmica (linhas contínuas).101
- Figura 3.23:** Microestrutura avaliada por imagens de elétrons retroespalhados (BSE) das composições selecionadas e seus respectivos mapeamento elementar via espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS).103
- Figura 3.24:** Microestrutura da interface matriz/agregado da 80M-20T avaliada por imagens de elétrons retroespalhados (BSE). Setas ciano indicam

trincamento na região da interface e setas amarelas indicam microtrincamento dentro dos grãos.105

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Tradicionalmente, a engenharia classifica os materiais sólidos em três grandes grupos – metálicos, cerâmicos e poliméricos – de acordo com sua composição e estrutura atômica [1]. De modo geral, estas características atribuem propriedades específicas para cada um destes grupos [2]. Polímeros são compostos de longas cadeias orgânicas ligadas entre si por ligações secundárias fracas, possuindo baixa temperatura de fusão (ou amolecimento para polímeros amorfos) e resistência mecânica, além de elevada elasticidade e massas específicas reduzidas. Os metais são formados por ligações metálicas gerando estruturas compactas e ordenadas, resultando em materiais resistentes à fratura, dúcteis, bons condutores térmicos e elétricos e suscetíveis a oxidação. Já os materiais cerâmicos são constituídos por elementos metálicos e não metálicos unidos por fortes ligações iônico covalentes, o que lhes confere alta temperatura de fusão, resistência mecânica, rigidez e inércia química.

Dentre a imensa gama de propriedades dos materiais, a flexibilidade é uma que, em primeira análise, parece bastante trivial nesta classificação: polímeros são elásticos, metais são dúcteis e cerâmicas são rígidas e frágeis. Todavia, dentro da ciência de materiais, sabe-se que existem muitas formas de manipular tais comportamentos e engenheirar produtos que vão contra estas definições genéricas. Polímeros podem formar ligações entre cadeias (reticulações) e se comportar com alta rigidez, os chamados termofixos [2]. Metais são usualmente endurecidos pela adição de elementos de liga que reduzem a mobilidade de suas discordâncias de modo a aumentar sua resistência ao cisalhamento e dureza [1]. Cerâmicas, por sua vez, podem ser processadas de modo que sua geometria delgada permita grandes deformações, como acontece com fibras de vidro e mantas cerâmicas [3,4].

Em condições de serviço, no entanto, fatores extrínsecos podem causar alterações indesejáveis nestas propriedades e resultar em perdas de desempenho destes materiais. Fatores de intemperismo, como ambientes de alta umidade e incidência de luz ultravioleta, podem degradar as cadeias poliméricas e reduzir a mobilidade entre as mesmas, fazendo com que

materiais poliméricos flexíveis se tornem rígidos e quebradiços [2]. Metais, se submetidos a temperaturas reduzidas, podem passar uma transição de dúctil para frágil e perder sua capacidade de se deformar plasticamente, podendo romper catastróficamente [5]. Fenômenos deste tipo podem comprometer diretamente a habilidade funcional dos materiais e encurtar sua vida útil.

Um caso que marcou a história da engenharia metalúrgica foi o navio Schenectady, parte da frota produzida pelo *Liberty Ship Building Program* (Programa de construção de navios *Liberty*) dos Estados Unidos durante a Segunda Guerra Mundial. Este programa promoveu a construção de navios em larga escala por meio de soldas rápidas, fabricando 2700 navios em 6 anos [6]. A produção acelerada não permitia devida capacitação dos trabalhadores e controle de qualidade, resultando em diversos naufrágios por falhas nas regiões de solda [1]. O navio Schenectady se destaca pela severidade de seu colapso, ilustrado na Figura 1.1. Ao ser atracado em águas gélidas da Polônia, este navio sofreu uma fratura completa de seu casco, dividindo-o ao meio. Análises posteriores demonstraram que falhas de solda preexistentes associadas à baixa temperatura resultaram em uma fatura frágil deste material [7]. Este incidente foi referência para se dar a devida importância a este comportamento de aços diante de condições adversas de serviço.



Figura 1.1: Navio Schenectady com casco rompido por fatura frágil em porto Polonês [5].

De modo geral, entende-se como flexibilidade a capacidade de um material se deformar sem sofrer ruptura. Mecanicamente este conceito se traduz em sua habilidade de dissipar e/ou absorver a energia de carregamento de modo a retardar o processo de início e propagação de trincas. Como descrito anteriormente, este comportamento se dá de forma intrínseca nos materiais a nível de sua estrutura atômica. No entanto, em materiais cerâmicos, que são tipicamente rígidos (elevado módulo elástico) e frágeis (baixa tenacidade à fratura), esta flexibilidade pode ser alcançada por meio de alteração de sua microestrutura [8].

Um exemplo que desponta na natureza é a itacolumita, uma rocha encontrada na região do Parque Estadual do Itacolomi em Minas Gerais. Catalogada pela primeira vez pelo geólogo alemão Wilhelm Ludwig von Eschwege em 1822, este quartzito chama atenção por sua capacidade de se flexionar visivelmente a olho nu (Figura 1.2a) [9]. Este comportamento se deve à estrutura de grãos de quartzo intertravados com certo grau de mobilidade entre si (Figura 1.2b) [10]. Estudos indicam que tal configuração seria um resultado de intemperismos que lixiviaram a matriz entre estes grãos, gerando tal mobilidade estrutural [11]. Apesar de não possuir aplicação industrial direta, esta rocha é uma clara evidência de que a flexibilidade de materiais rígidos e frágeis pode ser alcançada não apenas pela introdução de materiais elásticos ou dúcteis, mas simplesmente pela engenharia de sua própria microestrutura.

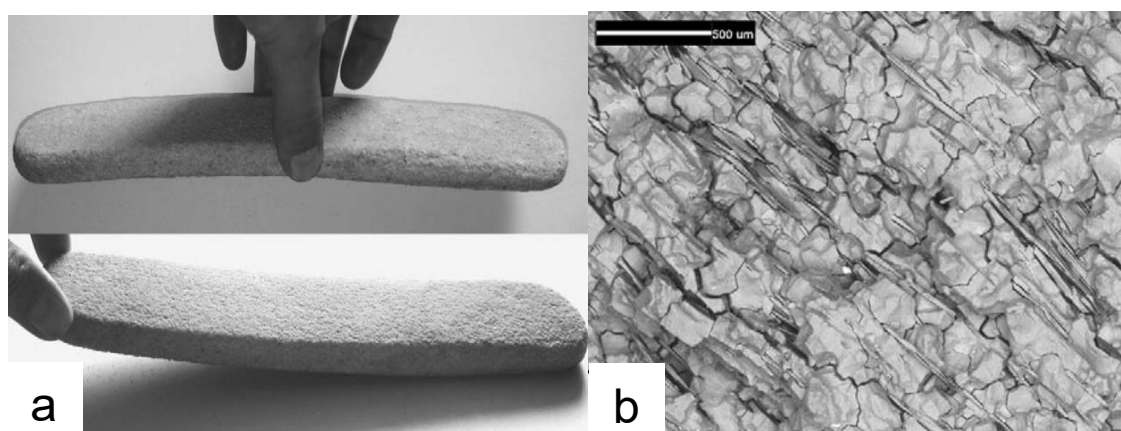


Figura 1.2: Itacolumita evidenciando (a) sua flexibilidade macroscópica e (b) sua microestrutura de grãos de quartzos intertravados. Adaptado de [10].

Estes efeitos podem ser ativamente introduzidos à microestrutura de materiais por meio de fenômenos físico-mecânicos de interação entre o material e a trinca que tenta se propagar em seu interior, os chamados mecanismos de tenacificação [12]. Possuindo as mais diversas naturezas, todos estes mecanismos atuam com mesma finalidade: consumir a energia que causa propagação da trinca no material sob solitação. Em materiais frágeis tem-se a preponderância dos mecanismos extrínsecos – ativados pela propagação da trinca – que agem tanto na região da ponta da trinca quanto na região afetada pela passagem da mesma [13]. Quando ativados, estes mecanismos impõem tensões compressivas e/ou permitem deformações na zona de atuação da trinca, dificultando sua propagação [8]. Dentre estes fenômenos de tenacificação, se destaca o microtrincamento, decorrente tanto de tensões internas do material quanto de incompatibilidades de coeficientes de dilatação térmica entre as fases que o compõem. Ao microtrincar o material, confere-se à microestrutura a capacidade de acomodar deformações, permitindo sua flexibilização e aliviando tensões mecânicas e térmicas. Somado a isto, as microtrincas são capazes de promover a sua ramificação, reduzindo sua energia de propagação [13]. Não obstante seu efeito tenacificante, tal processo também resulta em reduções na resistência mecânica do material, devendo-se buscar um equilíbrio que melhor atenda às necessidades de cada aplicação.

Tal efeito é amplamente explorado pela indústria de refratários, na qual as solitações termomecânicas são críticas para desempenho e durabilidade destes materiais, especialmente para aplicações no setor cimenteiro [14]. O revestimento refratário tem papel crucial não apenas em conter as elevadas temperaturas aplicadas no processo, mas, principalmente, em garantir a minimização de perdas energéticas e melhorar a eficiência do mesmo [15]. No que diz respeito à manufatura do cimento, o refratário dos fornos rotativos deve resistir a solitações térmicas, mecânicas e químicas severas que variam ciclicamente com a rotação da estrutura [14]. Além disso, o refratário terá que acomodar as tensões e deformações da carcaça metálica do forno. Portanto, é altamente vantajosa a presença de agentes flexibilizantes na composição

destes refratários de modo a permitir a acomodação das solicitações críticas e garantir uma maior sobrevida do revestimento.

Neste contexto, os refratários espinelizados despontam como uma opção promissora para atender tais demandas, de modo que, atualmente, os refratários mais empregados em plantas de produção de cimento são do tipo magnésia-espinélio. O alto teor de MgO confere ao revestimento um caráter alcalino, compatível com a atmosfera e matérias-primas processadas no interior do forno rotativo [16]. Ademais, a diferença entre os coeficientes de expansão térmica da magnésia e do espinélio ($\sim 10\text{--}15 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ e $\sim 6\text{--}10 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ respectivamente) pode gerar tensões que resultam no microtrincamento da matriz do refratário, promovendo sua tenacificação [17]. Apesar da família dos espinélios possuir as mais diversas composições, nota-se uma tendência da indústria em convergir para a utilização do espinélio de magnésia e alumina (MgAl_2O_4) para esta aplicação, uma vez que este parte de matérias-primas abundantes que possuem propriedades bem conhecidas e de uso consolidado neste setor [14,18]. Diante disto, diversas pesquisas têm atuado no desenvolvimento e avaliação de diferentes formulações que contenham fases que promovam a tenacificação do concreto e mantenham um desempenho termomecânico satisfatório [19–22].

Um sistema promissor no que diz respeito à presença de fases tenacificantes é o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--TiO}_2$ (AMT) [19,23,24]. Além de contar com o espinélio normal (MgAl_2O_4), a presença de íons Ti^{+4} neste sistema promove substituições catiônicas nesta fase, resultando na formação de um espinélio intermediário, ou seja, uma solução sólida completa entre os espinélios normal e invertido (Mg_2TiO_4) [21]. Estes dois espinélios possuem coeficientes de expansão térmica superiores aos da alumina e da magnésia, podendo ativar mecanismos de microtrincamento no resfriamento. Soma-se a isto a existência da fase pseudobrookita que, no sistema AMT, surge como uma solução sólida completa entre suas formas normal (MgTi_2O_5) e invertida (Al_2TiO_5) [25]. Estes titanatos possuem estrutura cristalina ortorrômbica com alto grau de anisotropia de expansão térmica, contribuindo para a promoção da flexibilidade da estrutura pelo seu auto-microtrincamento [26].

O uso de ferramentas computacionais permite explorar profundamente as propriedades dos sistemas de materiais. Com as informações geradas, pode-se ter um conhecimento amplo das interações interatômicas, transformações e fases geradas entre os compostos presentes [27]. Permite-se, também, calcular formulações variadas a fim de selecionar precursores e desenvolver materiais com propriedades otimizadas para aplicações específicas [22]. Tais ferramentas permitem o estudo de uma variedade de composições sem a necessidade de produzir experimentalmente um grande montante de amostras. Além de ser uma abordagem mais sustentável – reduzindo consumo descabido de matérias-primas e o volume de material de corpos-de-prova descartados – a termodinâmica computacional otimiza o processo de desenvolvimento de novos materiais.

Diante do exposto, a presente dissertação teve como objetivo geral desenvolver composições concretos refratárias de superior flexibilidade baseados no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--TiO}_2$. Para alcançar tal meta, os seguintes objetivos específicos foram elencados:

- Estudar as características termodinâmicas do sistema AMT para compreender as interações iônicas entre estes óxidos do sistema, suas tendências termodinâmicas e distribuição de fases desejada;
- Definir composições com potencial capacidade de gerar refratários flexíveis devido ao microtrincamento gerado tanto pela formação de fases *in situ* quanto pela retração diferencial entre as fases;
- Simular a interação termodinâmica entre os refratários formulados e agentes agressivos comuns a aplicações refratárias;
- Compreender os efeitos das proporções dos óxidos do sistema no desempenho dos refratários avaliando aspectos físicos, químicos, termomecânicos, cinéticos e microestruturais de cada composição;
- Avaliar quais são os principais fatores que promovem a flexibilidade nos concretos refratários e definir tendências entre composição e propriedades;

- Ajustar o teor de titânia para maximizar simultaneamente a flexibilidade e a estabilidade mecânica a fim de definir composições otimizadas.

CAPÍTULO 2 – ESTUDO TERMODINÂMICO COMPUTACIONAL DO SISTEMA ALUMINA-MAGNÉSIA-TITÂNIA

2.1 Introdução

Parte fundamental dos avanços da engenharia moderna foi a integração de ferramentas computacionais nos sistemas de pesquisa e desenvolvimento tecnológico. O desenvolvimento das tecnologias de computadores modernos data da época da II Guerra Mundial, com a criação de maquinários robustos que executavam cálculos baseados em programas de operações armazenadas [28]. No entanto, o ato de computar – que do latim *com* (junto) e *putare* (calcular) designam a ação de calcular com um conjunto de informações – advém de milênios atrás. Da previsão de fenômenos dos corpos celestes até a definição de rotas marítimas de acordo com azimutes e coordenadas geográficas, estes cálculos propiciaram evolução da capacidade humana de compreender a sociedade, o mundo e o universo [29,30]. Com tal avanço, teve-se também o aperfeiçoamento da própria capacidade de computar.

No que diz respeito à computação como uma ciência propriamente dita, esta tem sua fundação firmada em grandes desenvolvimentos teóricos do século XVII. Pode-se colocar como um ponto de partida prático desta ciência os trabalhos matemáticos desenvolvidos por Gottfried Leibniz, que vislumbrava um futuro em que máquinas seriam capazes de livrar os cientistas do trabalho extenuante de resolver cálculos matemáticos [31]. Leibniz foi responsável por estudos pioneiros em lógica algébrica e operações com o sistema binário de numeração e pela própria invenção da *Machina arithmetica* (Máquina Aritmética – Figura 2.1), a primeira calculadora mecânica de operações básicas de adição, subtração, multiplicação e divisão [32]. Daí em diante, diversos marcos se destacam no progresso desta ciência, tais como a álgebra booleana de George Boole, a Máquina Analítica de Charles Babbage e sua programação desenvolvida pela matemática Ada Lovelace – todos no século XIX – e, finalmente, a invenção da Máquina Universal de Alan Turing em 1936, o modelo teórico dos computadores digitais [28,31].

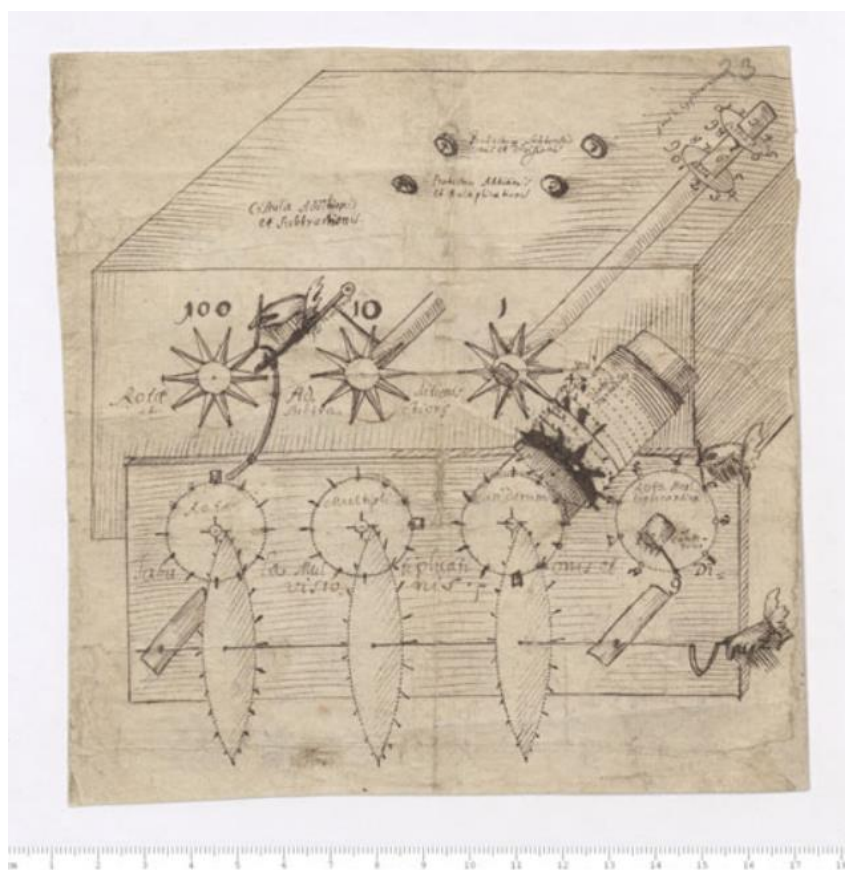


Figura 2.1: Desenho presente no projeto de 1673 da Máquina Aritmética [32].

Com a evolução da ciência da computação, tem-se o desenvolvimento das técnicas e metodologias de simulação computacional, uma forma mais segura e econômica de complementar a teoria e a experimentação científica. Uma das principais aplicações destas simulações é a previsão de propriedades físicas de materiais e fenômenos. Já no ENIAC (*Electronic Numerical Integrator and Computer*) – conhecido como primeiro computador eletrônico – foram realizados cálculos, no final da década de 1940, que simulavam a difusão de nêutrons em uma fissão nuclear a partir do método Monte Carlo [33]. Novas demandas tecnológicas resultaram na elaboração de métodos cada vez mais complexos, especializados e eficientes de simulações computacionais. Em aplicações de macro escala, como engenharias civil e aeroespacial, foram desenvolvidos modelos como o Método de Elementos Finitos (FEM), que calculam possíveis comportamentos mecânicos de acordo com as configurações de solicitação em uma malha de elementos [34,35]. Já para

análises em escala atômica surgiram a Dinâmica Molecular (MD) e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) que permitem prever interações atômicas e moleculares [36–38].

Dentre todas as teorias de simulação desenvolvidas, surge a termodinâmica computacional e sua metodologia mais difundida: o Método CALPHAD (*CAL*culacion of *PH*ase *DI*agrams), cujos resultados advêm da minimização da energia livre total do sistema pelo modelo Quase-Químico (*Quasichemical*) [39]. Desenvolvido por um grupo de cientistas liderado por Larry Kaufman nas décadas de 1960 e 1970 – o chamado “*CALPHAD PROJECT*” – esta metodologia busca determinar as energias de interação dos elementos simulados e prever as fases termodinamicamente estáveis desta mistura de acordo com condições temperatura e pressão do sistema [39–41]. A metodologia CALPHAD (Figura 2.2), a partir de uma sólida fundamentação teórica, estimativas e informações experimentais catalogadas de materiais, trabalha com modelos termodinâmicos constantemente otimizados para executar cálculos de equilíbrio entre os elementos de entrada [27].

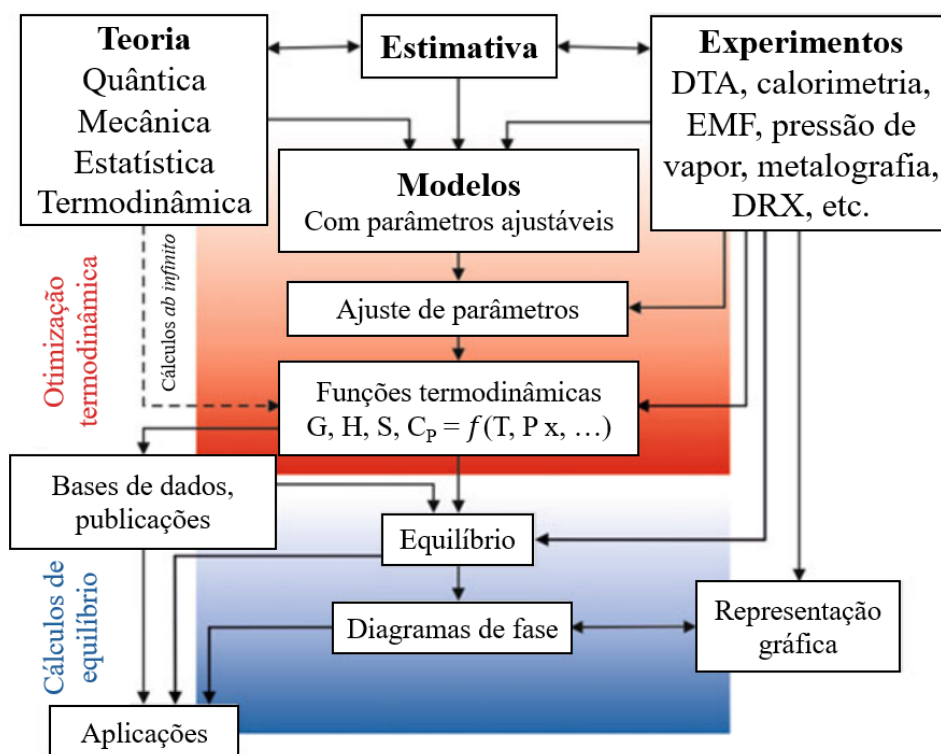


Figura 2.2: Visão esquemática da metodologia CALPHAD. Adaptado de [27].

Esta técnica revolucionou a ciência e engenharia de materiais, uma vez que permite, dentro dos limites de validade, testar uma infinidade de composições e sistemas elementares sem demandar o processo de fabricar e testar este número de amostras. O uso desta metodologia iniciou-se em ligas metálicas simples, com descrição termodinâmica mais triviais devido às estruturas cristalinas de menor complexidade [42,43]. Com demandas progressivamente mais refinadas, foram sendo realizadas avaliações dos parâmetros termodinâmicos de sistema cada vez mais complexos. Como resultado, as bases de dados já reuniam um conjunto robusto de informações, abrangendo formulações complexas e ligas de alta entropia [41]. O processo de descrição termodinâmica de sistemas cerâmicos se desenrolou posteriormente por sua natureza impor dificuldades adicionais a este processo [44]. A necessidade de considerar questões de ligações iônico-covalentes com caráter direcional, estruturas cristalinas de alta complexidade, balanço de cargas eletrônicas entre íons e, principalmente, o fato de grande parte das fases cerâmicas serem utilizadas em seu estado metaestável fez com que as técnicas de termodinâmica computacional demorassem a ser empregadas neste tipo de sistema [45].

Dentre os diversos sistemas cerâmicos existentes, os ternários formados por óxidos do tipo $\text{MeO-M}_2\text{O}_3\text{-MaO}_2$ com Me, M e Ma sendo cátions bi, tri e tetravalentes, respectivamente, merecem um foco distinto pois englobam uma grande gama de matérias-primas cerâmicas [46,47]. Um grande evento que direcionou a atenção da comunidade científica a este tipo de sistema foi a missão Apollo 11 em 1969, que trouxe amostras de rochas da superfície lunar. Foram constatadas altas concentrações de ilmenita $[(\text{Fe,Mg})\text{TiO}_3]$ e uma solução sólida de espinélio $[(\text{Fe,Mg})_2\text{TiO}_4 - (\text{Fe,Mg})(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4]$ além da descoberta da Armalcolita $[(\text{Mg,Fe})\text{Ti}_2\text{O}_5]$ – batizado em homenagem aos astronautas tripulantes da missão (Neil Armstrong, Buzz Aldrin e Michael Collins) [48]. Cada um destes minerais é formado por óxidos do tipo MeO, M_2O_3 ou MaO_2 , podendo ser estudados a partir deste tipo de sistema. Para a engenharia de materiais moderna, no entanto, o interesse nesses sistemas vai além da curiosidade astronômica, já que tais óxidos apresentam propriedades

singulares, como elevada estabilidade química e pontos de fusão, sendo cruciais para o desenvolvimento de componentes submetidos a condições extremas [3].

O sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--TiO}_2$ (AMT) se destaca dentro desta gama de materiais, principalmente em relação às aplicações refratárias. A alumina é o óxido mais utilizado na indústria de refratários, a magnésia é uma matéria-prima chave para ambientes alcalinos e a titânia é amplamente empregada como um aditivo de sinterização [49]. Ademais, tem-se, da interação entre estes compostos, como o espinélio que contribui significativamente para a resistência à corrosão dos revestimentos refratários [50]. Tais fases possuem comportamentos distintos entre si no que diz respeito à dilatação térmica – com coeficientes de expansão térmica incompatíveis e anisotropia cristalina – o que pode gerar tensões internas nestes materiais e, conseqüentemente, promover a formação de uma rede de microtrincas [8]. Este fenômeno de tenacificação confere flexibilidade à este material para acomodar tensões advindas de solicitações mecânicas ou térmicas, efeito que pode ser muito bem aproveitado em condições de choque térmico ou de solicitações cíclicas [22,51].

Diante do exposto, o objetivo dos estudos desenvolvidos neste capítulo é efetuar um profundo estudo termodinâmico do sistema AMT e compreender suas propriedades de interesse para a produção de concretos refratários flexíveis. Busca-se compreender as interações iônicas entre estes óxidos do sistema e suas tendências termodinâmicas. Deste modo, permite-se entender o processo de formação e transformações de fases e estabilidade das mesmas para condições de serviço referentes às aplicações refratárias. Unindo os resultados destas simulações termodinâmicas com conhecimentos presentes na literatura da área, serão formuladas composições de refratários com potencial de possuir propriedades de flexibilidade a serem produzidos e simular as fases formadas e a interação destes materiais com agentes corrosivos comuns às aplicações de refratários.

2.2 Revisão Bibliográfica

2.2.1 Sistema binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$

A alumina (Al_2O_3) é o único composto formado entre o oxigênio e o alumínio – primeiro e terceiro elementos mais abundantes na crosta terrestre – no entanto não é naturalmente encontrada na forma de óxido [49]. Produzida majoritariamente por meio do processo Bayer a partir do minério de bauxita ou argila refratária, a alumina é utilizada para as mais diversas finalidades, de aplicação biomédica [52] e aeroespacial [53] até como componentes de microssistemas [54] e nanomateriais multifuncionais [55]. Pesquisas mais recentes desbravam novos caminhos para sua produção e aplicação alinhados com princípios da sustentabilidade, como a fabricação de nanopartículas de alumina a partir da reciclagem do alumínio e sua utilização como agente de absorção de contaminantes em corpos d'água, impressão 3D e circuitos integrados [56–59]. No entanto, a aplicação que mais se destaca é na indústria de refratários, sendo o óxido mais utilizado neste setor [14]. Suas principais propriedades de interesse são sua alta refratariedade (ponto de fusão de 2070 °C), seu caráter anfótero e resistência ao ataque químico tanto em altas quanto baixas temperaturas [60–63]. Algumas de suas aplicações são bem estabelecidas, como no sistema binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, que é amplamente utilizado em processos metalúrgicos por seu desempenho termomecânico superior [61].

Já a magnésia (MgO) é um óxido que ocorre de forma natural, porém escassa, na forma de periclásio e que também pode ser produzida a partir da magnesita (MgCO_3) por sua decomposição a alta temperatura [49]. Além disso, este óxido é um dos minerais mais abundantes na água do mar, podendo também ser obtido pela extração e beneficiamento desta fonte [15]. Estudos indicam que esta rota reduz drasticamente a pegada de carbono do processo de fabricação por eliminar a etapa de calcinação. No entanto sua produtividade e viabilidade econômica se mostram inferiores àquelas cuja matéria-prima é a magnesita [64,65]. A magnésia se destaca por seu ponto de fusão elevado (2825 °C) e por seu caráter básico, sendo ideal para aplicações em contato direto com agentes agressivos alcalinos [16,66]. Combinada com CaO e C ,

destaca-se em conversores a oxigênio (BOF) devido à alta resistência à corrosão e refratariedade [67–69]. Entretanto, sua alta densidade e condutividade térmica exigem que, para aplicações refratárias, sejam utilizados sistemas isolantes para reduzir a perda térmica de revestimentos refratários [69–71]. Ademais, a hidratação da magnésia em contato com água ou umidade resulta na formação de brucita $Mg(OH)_2$, acompanhada de expansão volumétrica, o que pode causar trincas e desintegração em concretos refratários [72]. Quando controlada, essa expansão pode ser aproveitada para desenvolver resistência mecânica em ligantes à base de MgO , especialmente em sistemas com baixa razão CaO/SiO_2 e magnésias calcinadas acima de $1500\text{ }^\circ\text{C}$ [73].

O sistema binário alumina-magnésia (Figura 2.3), já bem conhecido na área de refratários, é bastante explorado pela abundância de fontes destes óxidos. O único composto estequiométrico encontrado neste sistema é o espinélio normal ($MgAl_2O_4$), formado por uma razão molar de 1:1 entre os óxidos [74]. O espinélio é, na verdade, uma família de cristais com fórmula do tipo AB_2O_4 , sendo formado por uma estrutura cristalina de oxigênios em conformação cúbica de face centrada (CFC), tendo usualmente 8 dos 64 sítios tetraedrais A ocupados por cátions bivalentes (Mg^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2}) e metade dos 32 sítios octaedrais B ocupados por cátions trivalentes (Al^{+3} , Fe^{+3} , Cr^{+3}) [75]. Os íons constituintes do espinélio podem sofrer substituições pontuais do tipo estequiométrica e deficiente em cátions, podendo este composto absorver uma grande variedade de íons desde que seja mantida a neutralidade eletrônica global [46,68]. A estabilidade dos espinélios requer a formação de certa quantidade de substituições, de modo que estas estão presentes em espinélios naturais e de maneira mais expressiva em espinélios sintéticos [46].

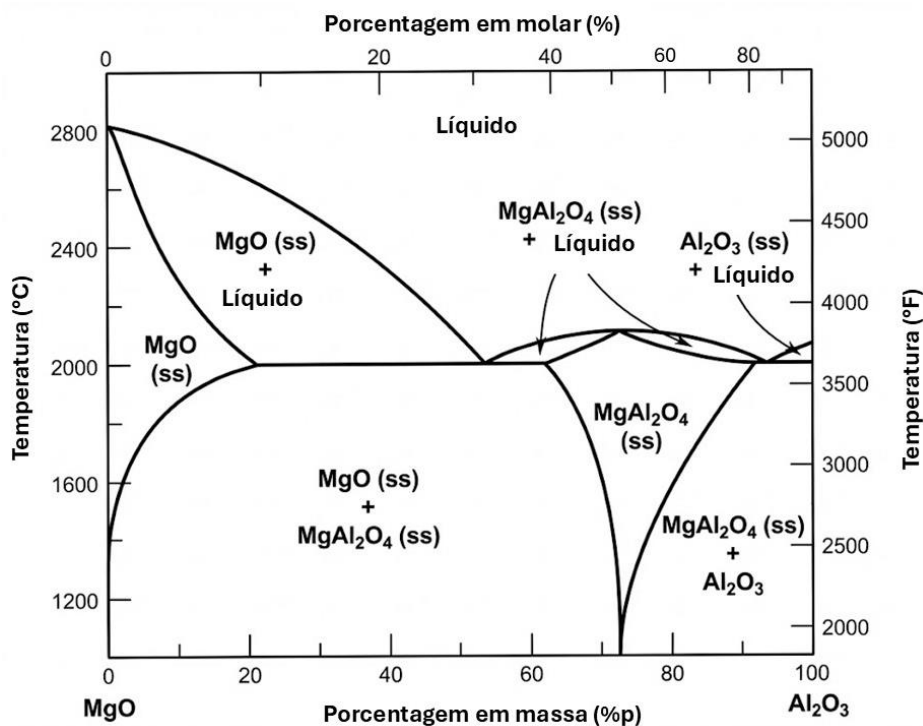


Figura 2.3: Diagrama binário Al₂O₃ – MgO. Adaptado de [74].

No entanto, estas substituições podem se dar de maneira generalizada ao longo da estrutura cristalina, um fenômeno chamado de inversão, que ocorre naturalmente e é intensificado com o aumento da temperatura [76]. Neste processo os sítios B ocupados passam a ficar metade com cátions bivalentes e metade com cátions trivalentes enquanto os sítios A passam a ser preenchidos por cátions trivalentes, resultando em uma fórmula A_2BO_4 ou $A(AB)O_4$ [25]. Um caso desta inversão completa é a magnetita (Fe_3O_4), que possui uma configuração de espinélio normal $Fe^{+2}(Fe^{+3})_2(O^{-2})_4$ e que a altas temperaturas sofre a inversão, tomando a configuração $Fe^{+3}(Fe^{+3},Fe^{+2})(O^{-2})_4$. A inversão também pode ocorrer na presença de cátions tetravalentes, ocorrendo a substituição dos íons trivalentes por íons bi e tetravalente (Ti^{+4} , Zr^{+4} , Mn^{+4}) [76].

O espinélio pode ser formado a partir de magnésia e alumina por meio do mecanismo de Wagner, um processo de contra difusão entre íons Al^{+3} e Mg^{+2} na interface entre estes óxidos que ocorre em temperaturas próximas a 1200 °C (Figura 2.4) [73,74]. Devido ao balanço de cargas, a difusão destes cátions se dá de maneira desproporcional, de modo que para cada dois íons

Al^{+3} que se deslocam para formar a fase espinélio três íons Mg^{+2} se difundem na direção oposta e há uma maior formação de espinélio na interface Al_2O_3 – MgAl_2O_4 [15]. Com isto, a razão teórica de espessura (R) entre as camadas de espinélio formadas nos contornos da alumina e da magnésia é de 3:1, indicando que a taxa de formação de espinélio é mais elevada na interface alumina/espinélio [77]. Uma das implicações desta diferença entre a difusividade dos cátions é o efeito Kirkendall, que resulta na formação de poros nas regiões previamente ocupadas pela magnésia devido a sua alta taxa de transporte de íons de magnésio [74]. Estudos indicam que este efeito é intensificado quanto menores forem os grãos de magnésia e mais densos forem os de alumina [17]. A formação *in situ* do espinélio resulta em uma variação volumétrica de fases e, conseqüentemente, surgem tensões internas no material, principalmente nas regiões de interface matriz/agregado, podendo gerar trincas nestes pontos [78].

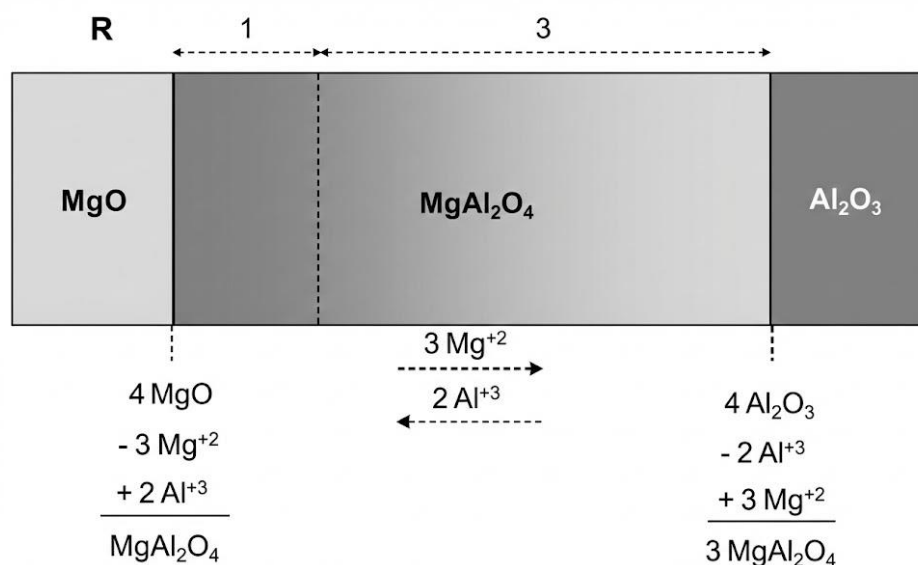


Figura 2.4: Formação do espinélio a partir de alumina e magnésia por meio do mecanismo de Wagner [74].

Pela presença de um grande número de sítios não ocupados, ambos os espinélios, normal e invertido, possuem uma alta capacidade de acomodar íons em solução sólida de modo a reduzir o impacto de agentes corrosivos [15]. Sabe-se que, em contato direto com escória metalúrgica, o processo de corrosão se dá em três estágios principais (Figura 2.5): i) penetração da

escória nos poros superficiais do refratário, ii) dissolução de parte deste revestimento para dentro da escória e iii) erosão desta superfície fragilizada, expondo uma camada mais profunda do refratário à penetração [79]. Um revestimento refratário contendo espinélio consegue retirar íons de ferro e manganês da escória, aumentando sua viscosidade, o que resulta diretamente em uma menor penetração e, conseqüentemente, menor desgaste corrosivo [68,80]. Somado a isto, a expansão gerada pela formação *in situ* do espinélio pode promover o fechamento de trincas superficiais, intensificando o efeito de blindagem à penetração deste material fundido. Todavia, quando se tem um maior teor de espinélio formado, esta expansão passa a gerar tensões excessivas no sistema e resultar na formação de trincas e, conseqüentemente, novos caminhos para penetração de agentes agressivos, reduzindo a resistência à corrosão. Para refratários do tipo alumina-espinélio tem-se que um teor de 20-25 %p de espinélio formado *in situ* teria a capacidade de otimizar a resistência tanto à penetração quanto a corrosão [15].

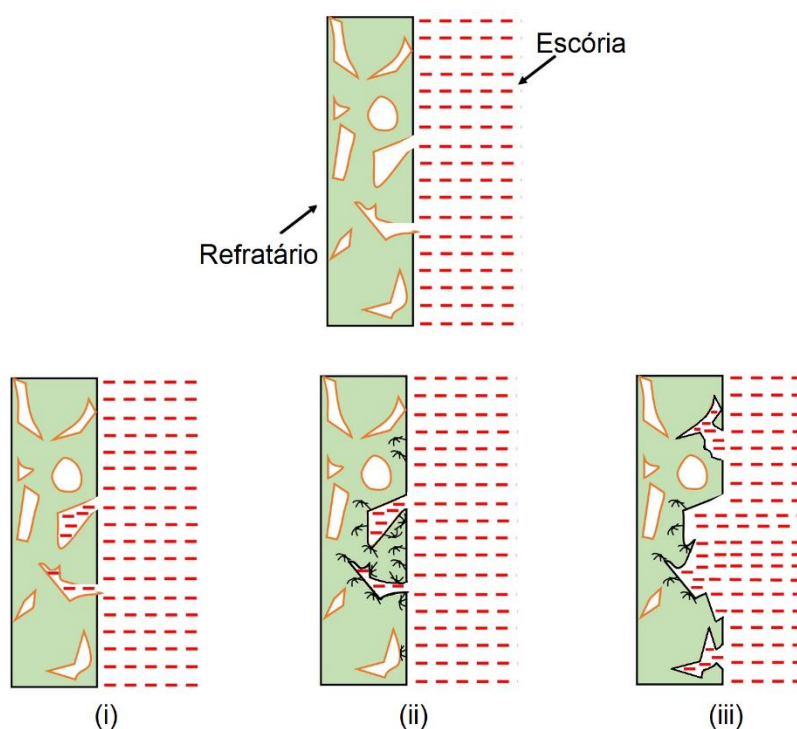


Figura 2.5: Esquema de corrosão do revestimento refratário por escória evidenciando os estágios de penetração (i), dissolução (ii) e erosão (iii). Adaptado de [79].

2.2.2 Óxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é a forma na qual a titânia aparece na natureza, existindo nas estruturas cristalinas de rutilo, anatásio e brookita – sendo apenas a primeira uma fase termodinamicamente estável nas condições ambientes [15]. Esta é aplicada em uma vasta gama de finalidades, desde pigmentos e aditivos de processamento até sensores de gás e células fotovoltaicas [49]. Apesar do TiO_2 ser o estado mais estável do óxido de titânio em condições ambientes, tem-se que o estado de oxidação do elemento Ti pode sofrer diversas alterações de acordo com as condições de temperatura e pressão de oxigênio [75]. Este fato pode resultar em transformações que, dependendo do tipo de aplicação, podem ser vantajosas ou deletérias. Por um lado, a criação de vacâncias de oxigênio e espécies Ti^{+3} melhora a absorção de luz visível, ampliando a eficiência fotocatalítica do material. No entanto, redução excessiva pode levar à perda da estabilidade química e ao comprometimento da resistência à corrosão [81].

No sistema binário com magnésia (Figura 2.6), a titânia possui como compostos estequiométricos: I) ilmenita (MgTiO_3 , geikielita) que se mantém estável desde baixas temperaturas até sua fusão a $1660\text{ }^\circ\text{C}$; II) espinélio invertido (Mg_2TiO_4 , quandilita), composto com maior ponto de fusão ($1756\text{ }^\circ\text{C}$), porém instável abaixo de $1100\text{ }^\circ\text{C}$; e III) pseudobrookita (MgTi_2O_5 , armalcolita) que se decompõe abaixo de $720\text{ }^\circ\text{C}$ [81,82]. Assim como o espinélio, a pseudobrookita é uma classe de minerais com estrutura cristalina e distribuição iônica bem definidas. Esta, no entanto, possui fórmula geral do tipo AB_2O_5 onde A e B são sítios octaédricos não equivalentes usualmente ocupados por cátions bi e tetravalentes, respectivamente [46]. O fenômeno de inversão também ocorre na pseudobrookita, seja por um grau de desordem diretamente proporcional à temperatura do sistema, seja pela substituição estequiométrica de um cátion bivalente e um cátion tetravalente por dois trivalentes [75].

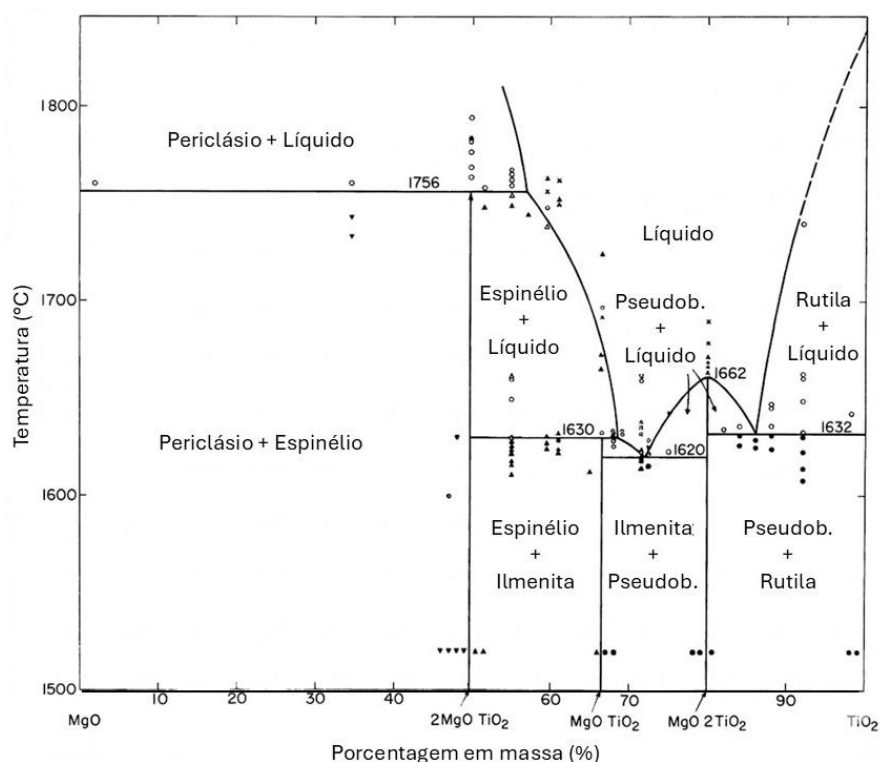


Figura 2.6: Diagrama binário TiO₂ – MgO. Adaptado de [83].

O uso da titânia em refratários pode se mostrar limitado, visto seu baixo ponto de fusão (1843 °C) em relação a outras matérias-primas utilizadas neste setor [24,84]. Todavia, esta mesma característica pode ser aproveitada para a aplicação deste óxido como aditivo de sinterização, geralmente aplicado a sistemas de alumina, zircônia ou magnésia [85–88]. Além de favorecer a formação de líquido, a titânia aumenta a sinterabilidade do sistema pois o íon Ti⁴⁺ pode induzir distorções na rede cristalina para manter a neutralidade eletrônica e acomodar variações no raio iônico, aumentando a capacidade difusiva do sistema [19,89]. Em estudos de refratários ricos em magnésia com adições de titânia, Kusiorowski [81] demonstrou que pequenos teores de TiO₂ são eficientes em melhorar a sinterabilidade devido ao seu menor ponto de fusão, resultando em uma maior densificação do refratário e no aumento da resistência mecânica. Todavia, adições superiores a 5 %p resulta na intensificação exacerbada da sinterização via fase líquida, comprometendo a estrutura granular da matriz e gerando uma rede de poros largos e longos, o

que compromete a resistência a penetração de agentes agressivos e as propriedades mecânicas do refratário.

Em associação com a alumina (Figura 2.7), a titânia tem como único composto estequiométrico a tialita (Al_2TiO_5), um titanato de alumínio com estrutura de pseudobrookita invertida. No entanto, seu uso apresenta desafios significativos, como sua instabilidade térmica, levando à decomposição em alumina e titânia a temperaturas próximas a $1270\text{ }^\circ\text{C}$, além de sua baixa resistência mecânica intrínseca [46]. Para superar essas limitações, diversas estratégias vêm sendo investigadas, incluindo a adição de elementos estabilizantes que atuam na microestrutura por meio de reações eutetóides, melhorando a durabilidade e a aplicabilidade do material em ambientes extremos [90].

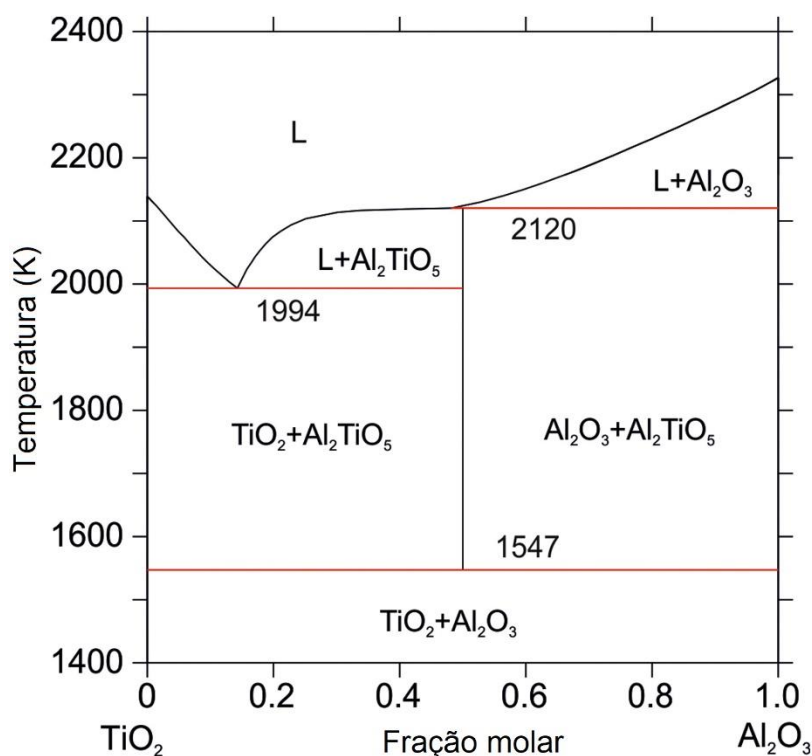


Figura 2.7: Diagrama binário TiO_2 - Al_2O_3 . Adaptado de [46].

2.2.3 Sistema ternário Al_2O_3 - MgO - TiO_2

Ao estudar o diagrama ternário do sistema AMT a altas temperaturas, uma das principais características que se destacam é como se comportam os

campos da pseudobrookita e do espinélio (Figura 2.8). O que se nota é que em ambas destas fases há a solução sólida completa entre as formas normal e invertida de cada uma delas (MgAl_2O_4 – Mg_2TiO_4 e Al_2TiO_5 – MgTi_2O_5) [76]. A solução sólida MgAl_2O_4 – Mg_2TiO_4 se decompõe abaixo de 1380 °C [46]. Além disso, ocorre uma reação invariante no estado sólido na qual a pseudobrookita rica em Al_2TiO_5 se decompõe em espinélio rico em MgAl_2O_4 , TiO_2 e Al_2O_3 a aproximadamente 1160 °C [25]. Dois campos ternários são notados a altas temperaturas: I) pseudobrookita + espinélio + geikielita e II) pseudobrookita + espinélio + corundum [76]. Este último é de maior interesse deste trabalho por se tratar do campo de composições de refratários ricos em alumina.

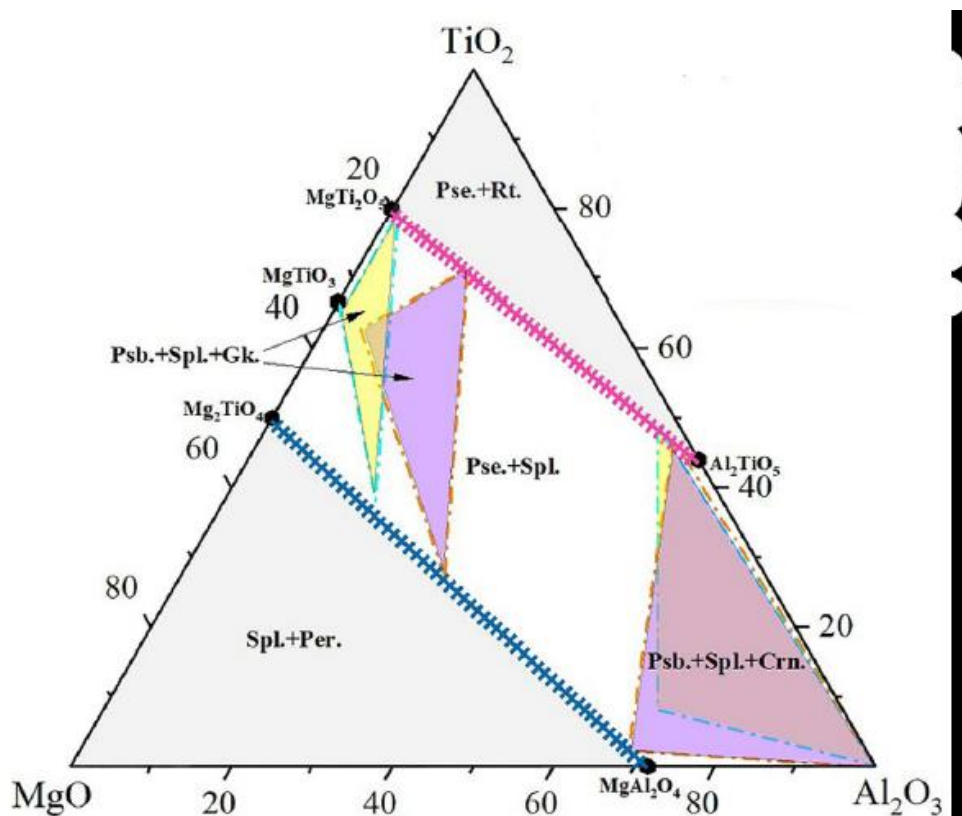


Figura 2.8: Diagrama ternário de equilíbrio de fases experimental do sistema AMT em fração mássica. As linhas do tipo traço e ponto em laranja e ciano indicam os campos ternários a 1400 e 1550 °C respectivamente. As linhas de divisão azul e rosa representam as linhas de solução sólida das fases espinélio e pseudobrookita respectivamente a 1700 °C [76].

As soluções sólidas presentes neste sistema se dão por meio de um equilíbrio complexo entre a ocupação de sítios tetraedrais e octaedrais por cátions Mg^{+2} , Al^{+3} e Ti^{+4} e vacâncias (Figura 2.9) [46]. Tal complexidade adiciona maiores dificuldades no processo para descrever termodinamicamente cada uma destas fases. Trabalhos de Qiu *et al.* exploraram tais discrepâncias entre o que as simulações preveem como fases formadas e o que é obtido experimentalmente [75,76]. O principal ponto de divergência é a temperatura liquidus que tal diagrama possui, de modo que a simulação expressa a formação de líquidos desde temperaturas em torno de 1570 °C, enquanto nas amostras testadas até 1700 °C esta fase não é observada. Por meio de estudos experimentais e teóricos, Ilatovskaia e Fabrichnaya propuseram possíveis descrições das fases espinélio e pseudobrookita para este sistema [46]. O espinélio obedeceria a uma estequiometria do tipo $(Mg^{+2}, Al^{+3}, Ti^{+4})_{T_1} (Al^{+3}, Mg^{+2}, Ti^{+4}, Va)_{O_2} (Mg^{+2}, Va)_{1/2} (O^{-2})_4$, onde T e O indicam a ocupação dos sítios tetraedrais e octaedrais respectivamente. Esta descrição considera, também, um sítio intersticial I o qual seria responsável por descrever certo grau de solubilidade de magnésia nesta fase. Já a pseudobrookita seguiria uma estequiometria do tipo $(Mg^{+2}, Al^{+3}, Ti^{+4})_{M1_1} (Al^{+3}, Mg^{+2}, Ti^{+4})_{M2_2} (O^{-2})_5$, sendo M1 e M2 as posições octaedrais que podem ser ocupadas pelos cátions metálicos. Apesar destas descrições não estarem perfeitamente implementadas nas bases de dados de softwares comerciais de simulação termodinâmicas, tem-se que as principais divergências se dão nas regiões de baixa alumina, havendo uma descrição coerente para a região de interesse deste trabalho.

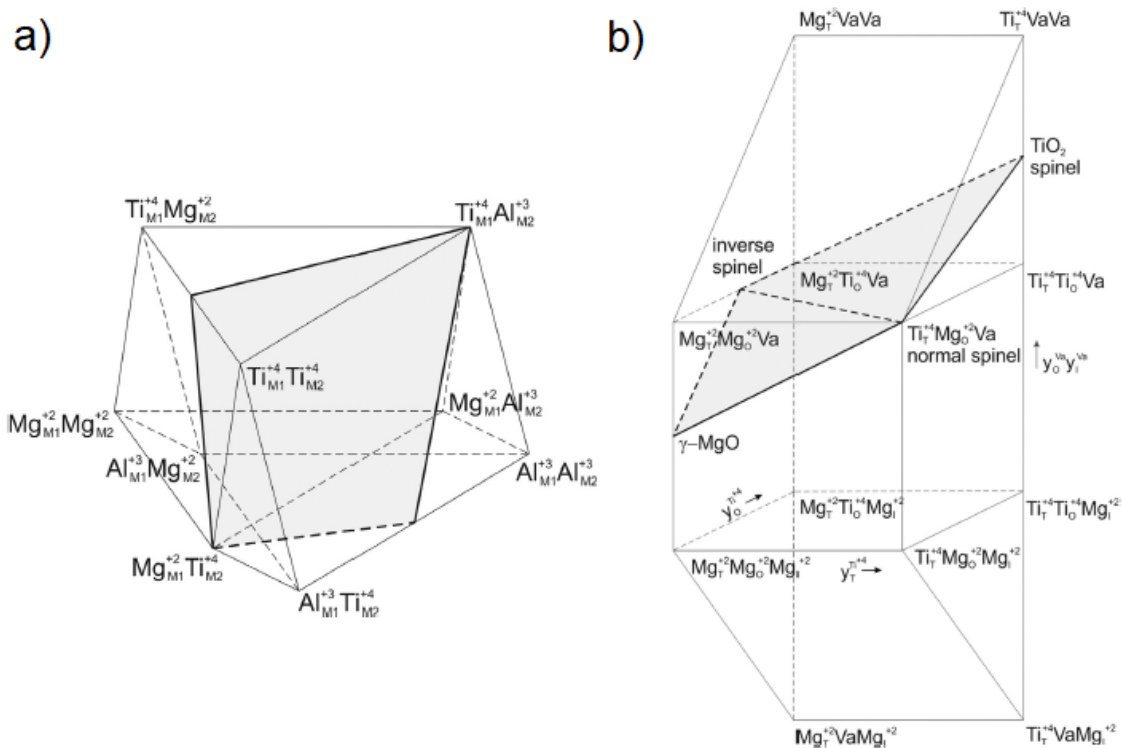


Figura 2.9: Possíveis configurações para as fases pseudobrookita (a) e espinélio (b) segundo a descrição termodinâmica. Os planos destacados indicam as configurações que resultam em neutralidade eletrônica da fase. Adaptado de [46].

No que diz respeito à aplicação deste sistema na produção de refratários ricos em alumina, a adição de magnésia e titânia segue tendências semelhantes às aquelas apresentadas em seus binários com a alumina. Pequenos teores de MgO tendem a promover a densificação do sistema devido à sua maior difusividade, além de resultar em uma microestrutura com grãos e poros mais refinados [73]. Além disso, a presença de MgO favorece a formação de espinélio ($MgAl_2O_4$), o que pode contribuir para melhorias na resistência mecânica e na estabilidade térmica do material [21,91]. Já o TiO_2 é capaz de reduzir a temperatura de formação da fase líquida, promovendo uma melhor sinterização e a formação de fases secundárias, como espinélio e pseudobrookita, de forma mais fina e densificada [84]. A incorporação de TiO_2 também tem influência na expansão térmica do sistema, uma vez que pode levar à formação de fases mais expansivas ou modificar a morfologia dos

grãos, impactando a resistência ao dano por choque térmico [82]. Além disso, a dissolução da titânia no espinélio e em outras fases pode gerar soluções sólidas com vacâncias, o que afeta as propriedades difusionais e, conseqüentemente, o comportamento da sinterização e a resistência química do refratário em ambientes agressivos [89].

Com base nos estudos apresentados, pode-se constatar a complexidade da termodinâmica que envolve o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$. Limitações na construção de bases de dados e dificuldades nas definições de parâmetros trazem empecilhos em aproximar o experimental e o calculado neste sistema. Somado a isto, observa-se que a otimização da microestrutura e da composição química de refratários baseados nele pode contribuir significativamente para a melhoria de suas propriedades termomecânicas. Diante disso, esta etapa deste trabalho consistiu em um estudo termodinâmico do sistema AMT, das fases nele formadas e sua influência na formulação e resistência à corrosão dos concretos refratários. Buscou-se definir os limites da aplicabilidade de ferramentas de termodinâmica computacional para este tipo de sistema de materiais.

2.3 Materiais e Métodos

O ponto de partida para a avaliação do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ (AMT) neste trabalho foi dado pelo estudo da termodinâmica que o envolve, simulando possíveis interações entre os entes deste sistema e suas respectivas conseqüências para as propriedades dos refratários a serem produzidos. Para tal, foi aplicado o método CALPHAD fazendo uso do software de cálculo termodinâmico FactSage (versão 8.3, GTT, Alemanha). As bases de dados selecionadas foram FactPS e FToxid (GTT, Alemanha), contendo a descrição de sólidos puros e óxidos, respectivamente. Buscou-se, nesta primeira etapa, compreender as fases geradas entre os óxidos do sistema para determinar limites de formação e estabilidade e suas principais características composicionais além de conduzir o processo de formulação das composições estudadas. Por meio deste método, torna-se possível sair de uma rota de

tentativa e erro para encontrar as formulações mais adequadas, otimizando este processo com foco em propriedades específicas.

As primeiras simulações focaram na construção dos diagramas de fases deste sistema a fim de compará-los com a literatura e avaliar a compatibilidade entre as previsões da simulação e os resultados experimentais. Foram construídos diagramas binários e ternários sob diversas configurações de entrada de composição, temperatura e pressão. Um ponto de atenção nesta etapa foi o íon titânio, visto sua capacidade de assumir diferentes estados de oxidação de acordo com as condições ambiente em que se encontra. Para aproximar a simulação das condições reais de trabalho, foi introduzida a fase gasosa de oxigênio (O_2) com atividade de 0,21, valor compatível com ar atmosférico. Em todos os cálculos foi adotada a condição de pressão de 1 atm.

Para compreender melhor os mecanismos de inversão do espinélio e da pseudobrookita e suas consequências para o sistema, foram simuladas as distribuições dos íons nos diferentes sítios cristalográficos destas fases. Deste modo, pode-se observar como a presença dos óxidos de magnésio e titânio podem respectivamente alterar a estrutura cristalográfica destas fases. Somado a isto, foram executados cálculos da energia livre das reações de formação das fases deste sistema, buscando compreender tendências e possíveis presenças de reações preferenciais. Tais análises objetivam compreender os efeitos termodinâmicos que a variação da proporção entre os íons Mg^{+2} , Al^{+3} e Ti^{+4} traz para as estruturas cristalinas deste sistema, visto que não apenas o sistema de equilíbrio eletrônico se altera, mas também os raios iônicos.

Posteriormente, foram feitos os cálculos de equilíbrio termodinâmico para definir a composição de fases presentes para cenários distintos. O primeiro deles foi a determinação do teor de cada um dos óxidos para definição das composições estudadas. A literatura indica que, em um concreto de alumina-magnésia, um teor de ~21 %p de espinélio na microestrutura é ideal para minimizar tanto a penetração de agentes corrosivos quanto a corrosão do revestimento refratário [74]. Com a introdução da titânia a este binário, tem-se que, além do espinélio, a pseudobrookita também terá papel fundamental na

tenacificação do concreto [23]. Diante disto, buscou-se definir, via termodinâmica computacional, formulações de concretos ricos em alumina com adições de magnésia e titânia que resultem em 21 %p destas fases tenacificantes após a queima a diferentes temperaturas.

Para calcular tais formulações, algumas considerações foram feitas: i) selecionou-se as composições relativas à queima a 1500 °C por mais se adequarem às condições de produção aplicadas na indústria, ii) fixou-se para todas as composições um teor de 62,7 %p de agregados (partículas maiores que 200 μm) no concreto e iii) sabendo-se que, do ponto de vista da cinética de difusão, as fases geradas a partir destes precursores se formarão majoritariamente na porção fina do concreto (matriz), assumiu-se que os agregados se manteriam 100 %p como corundum após a queima. Assim foram calculadas via termodinâmica computacional a proporção entre os óxidos que resultam em um teor de 56,3 %p destas fases tenacificantes na fração fina, totalizando 21 %p do concreto, como esquematizado na Figura 2.10. Cada simulação foi feita com uma proporção fixa entre magnésia e titânia, buscando compreender os efeitos destas adições na formação de fases *in situ* em refratários aluminosos.

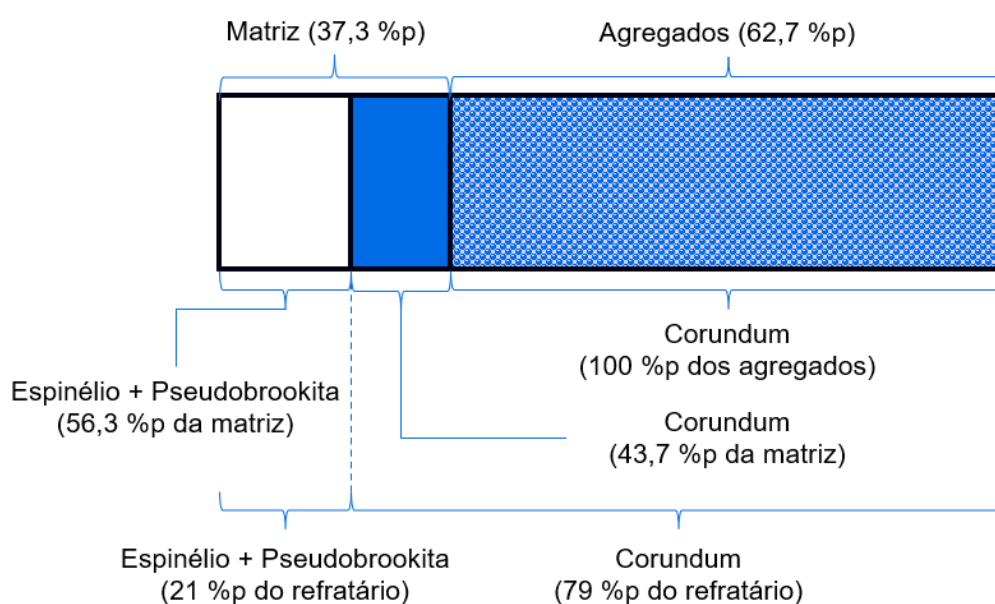


Figura 2.10: Proporções assumidas para o sistema refratário para a definição dos parâmetros de entrada nos cálculos termodinâmicos.

Com as formulações definidas, foram feitas análises de equilíbrio térmico das composições definidas de acordo com a variação de diversos parâmetros do sistema do sistema. O objetivo aqui era simular como tais composições de comportariam em condições reais de processamento e aplicação. Para aproximar melhor as simulações feitas destas condições, considerou-se um teor de 0,4 %p de óxido de sódio (Na_2O) dentro da porção de alumina destes cálculos, visto que a presença deste óxido é esperada na alumina tabular como resultado do processo Bayer [92]. Para todos os cálculos foram mantidas as condições de pressão de 1 atm e atividade de O_2 de 0,21. Buscou-se analisar os limites térmicos de estabilidade das fases do sistema e compreender os mecanismos de transformação. Para tal cada composição em temperatura de 1000 até 2200 °C teve suas proporções de fases calculadas para cada temperatura com passo de 1 °C.

Ademais, foram executadas simulações da exposição destas formulações refratárias a agentes corrosivos comuns a suas aplicações. As primeiras simulações foram relativas à corrosão por escória da indústria metalúrgica. Sabe-se que este processo é desencadeado pela dissolução do refratário [79] e, portanto, para simular tal exposição, foram definidas as composições de equilíbrio de uma mistura entre diferentes proporções entre a formulação refratária (R) e a escória (S), desde o refratário puro – representando o revestimento são – até 100 % de escória. Para esta simulação existem três possibilidades distintas de resultados, esquematizados na Figura 2.11. O primeiro (representado em preto) representa o caso em que não há interação entre escória e refratário, de modo que a redução linear do teor de um resulta no aumento linear e diretamente proporcional do outro. O segundo caso (ilustrado em azul) sugere um cenário em que a interação entre estes entes resulta em deposição de fases sólidas nesta interface, de modo que a redução de R resulta em um aumento acima da linear em S, representando uma baixa corrosão. Por fim, o terceiro caso (representado em vermelho) mostra o caso em que ocorre a dissolução do refratário na escória, fazendo com que o teor S aumente desproporcionalmente acima da redução de R, demonstrando corrosão. Para cada simulação calculou-se o valor de fração

mássica de S que resulta em um teor de fase líquida de 50 %p na mistura final, sendo este valor chamado de índice de resistência à corrosão (A). Diante dos cenários possíveis, compreende-se que quanto maior o valor de A menor será a tendência termodinâmica de dissolução do refratário na escória, indicando maior resistência à corrosão. Para estas análises serão consideradas a escória de painéis de aço – presentes em processos siderúrgicos – e a escória faialítica – referente a processos de metais não ferrosos. Somado a isto, foram feitas simulações referentes à corrosão por clínquer que se passa nos fornos rotativos da indústria cimenteira. A análise foi conduzida da mesma forma que nos estudos de escória, mas considerando S o teor de clínquer em contato com o refratário. A composição de cada um dos agentes corrosivos considerada nas simulações está descrita na Tabela 2.1.

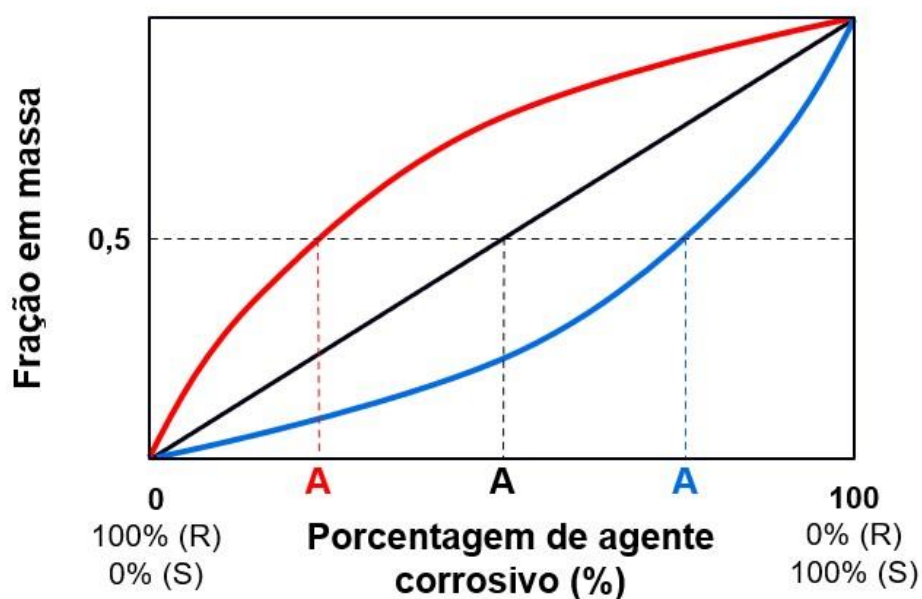


Figura 2.11: Tipos de comportamento de interação entre refratário e agente corrosivo na simulação de corrosão por termodinâmica computacional.

Tabela 2.1: Composição química (%p) dos agentes corrosivos utilizadas nos cálculos termodinâmicos. Os valores foram fornecidos por parceiros industriais.

	Escória de panela de aço	Escória faialítica	Clínquer
MgO	5,3	1,5	1,5
Al₂O₃	27,7	3,0	4,9
SiO₂	10,7	30,0	22,8
CaO	56,3	4,7	67,1
Fe₂O₃	-	58,7	2,4
TiO₂	-	0,4	-
K₂O	-	0,7	0,8
ZnO	-	1,0	-
SO₃	-	-	0,5

2.4 Resultados e discussões

2.4.1 Diagramas de fase

O primeiro diagrama calculado foi o do sistema binário alumina-magnésia (Figura 2.12). A Tabela 2.2 descreve os pontos invariantes de transformação de fases deste sistema e a temperatura em que estas ocorrem de acordo com a simulação termodinâmica e de acordo com a literatura. Sendo este um sistema com diversas aplicações tecnológicas – principalmente no que diz respeito às cerâmicas refratárias – observa-se que este apresenta uma boa compatibilidade com os dados experimentais levantados na literatura. As temperaturas descritas via termodinâmica computacional se mostram satisfatoriamente próximas àquelas da bibliografia. Comparando o diagrama gerado via FactSage com o ilustrado na Figura 2.3 nota-se uma certa discrepância no campo da fase espinélio. Enquanto o primeiro mostra a ausência de solubilidade de MgO nesta fase, o último mostra a formação de uma solução sólida nesta região. Estudos de Chiang e Kingery [93], Alper *et al.* [94] e de Roy e Coble [95] indicam que esta solubilidade existe, porém em pequena extensão, não chegando a mais de 3 %mol. Diante disto, alguns estudos consideram esta solução sólida negligenciável no ponto de vista de

efeitos práticos [96]. Esta consideração simplifica a descrição termodinâmica da fase espinélio e foi adotada na base de dados (FToxid) utilizada neste trabalho.

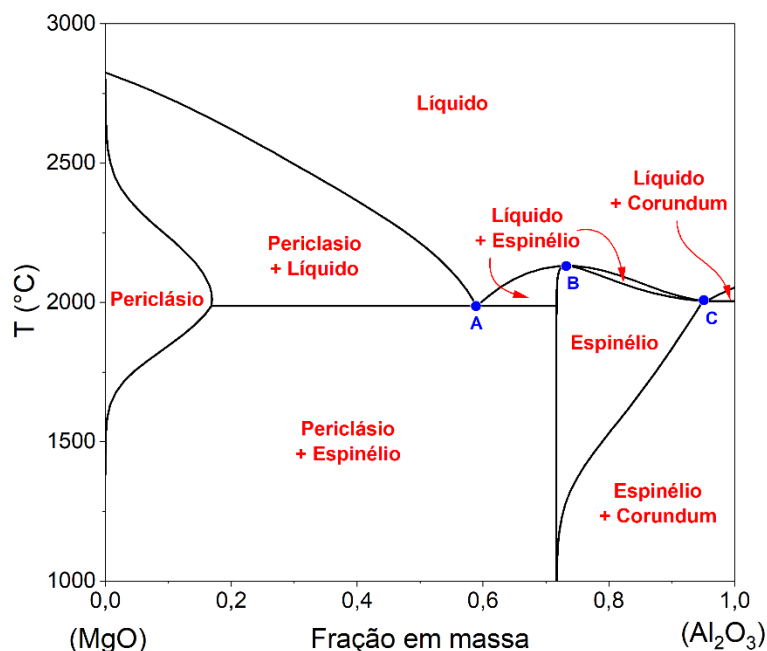


Figura 2.12: Diagrama binário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ calculado via termodinâmica computacional.

Tabela 2.2: Reações invariantes referentes ao sistema alumina-magnésia ilustrado na Figura 2.12.

Ponto	Transformação	T (°C)	Ref.
A	Periclásio + Espinélio \rightleftharpoons Líquido	1987	FactSage
		1996	[97]
		1985	[96]
		1995	[94]
B	Espinélio \rightleftharpoons Líquido	2131	FactSage
		2105	[97]
		2122	[96]
		2105	[94]
C	Espinélio + Corundum \rightleftharpoons Líquido	2004	FactSage
		1994	[97]
		2008	[96]

Passando para o diagrama $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Figura 2.13) e às temperaturas das reações descritas (Tabela 2.3), alguns pontos merecem uma maior atenção ao comparar o que foi simulado e o que traz a literatura. O primeiro deles é o limite superior de estabilidade da pseudobrookita. Siefert *et al.* [98] e Gulamova *et al.* [99] indicam em seus estudos a presença do eutético D e ponto de fusão congruente da pseudobrookita em E, havendo uma região hipereutetóide em que o corundum se fundiria e permaneceriam as fases líquida e pseudobrookita. Assim são descritas estas transformações na base de dados utilizada neste trabalho. Estudos mais recentes de Ilatovskaia *et al.* [46,100], no entanto, ao descreverem termodinamicamente este binário, não descrevem o eutético D, de modo que a pseudobrookita passaria por uma fusão por decomposição acima de 1847 °C. Apesar de estudos posteriores indicarem este mesmo comportamento termodinâmico [101], estes resultados ainda não foram implementados na base FToxid. O segundo ponto é a solubilidade de alumina na fase rutilo. Apesar desta fase ser descrita como $(\text{Ti}^{+4})_1(\text{O}^{-2},\text{Va})_2$ em estudos termodinâmicos de Ilatovskaia *et al.* [46,100], desconsiderando a possibilidade dos íons alumínio entrarem em solução sólida nesta estrutura, diversas avaliações deste sistema a descrevem como $(\text{Ti}^{+4},\text{Al}^{+3})_1(\text{O}^{-2},\text{Va})_2$, sendo esta definição mais aceita e adotada na base de dados utilizada [98,99,101].

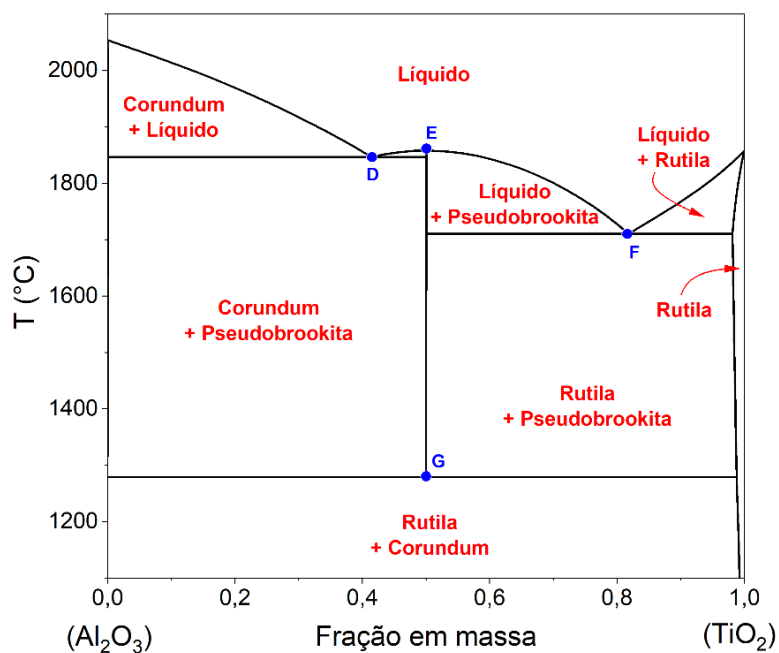


Figura 2.13: Diagrama binário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ calculado via termodinâmica computacional.

Tabela 2.3: Reações invariantes referentes ao sistema alumina-titânia ilustrado na Figura 2.13.

Ponto	Transformação	T (°C)	Ref.
D	Corundum + Pseudobrookita \rightleftharpoons Líquido	1847	FactSage
		1802	[99]
		1814	[98]
E	Pseudobrookita \rightleftharpoons Líquido	1858	FactSage
		1839	[99]
		1854	[98]
F	Rutila + Pseudobrookita \rightleftharpoons Líquido	1710	FactSage
		1721	[46]
		1704	[101]
		1683	[99]
		1679	[98]
G	Rutila + Corundum \rightleftharpoons Pseudobrookita	1279	FactSage
		1274	[46]
		1279	[101]
		1300	[98]

O diagrama binário do sistema MgO–TiO₂ está ilustrado na Figura 2.14 e mostra uma série de transformações eutéticas, eutetóides e peritéticas (Tabela 2.4). A primeira construção deste diagrama publicada na literatura indicava que todos os compostos estequiométricos presentes (espinélio, ilmenita e pseudobrookita) fundiam congruentemente [102]. Em conformidade com estudos termodinâmicos mais atualizados, o diagrama gerado via FactSage deste sistema conta apenas com uma fusão congruente (transformação I) referente à pseudobrookita [25,83,103]. Além das transformações ilustradas no diagrama, este sistema conta também com a decomposição da pseudobrookita em rutilo e ilmenita ocorrendo a 484 °C, valor muito inferior aos 650 °C indicados na literatura [25]. Apesar do bom ajuste geral no que diz respeito às composições das reações, nota-se que as temperaturas de transformação, tanto para este sistema como para o sistema Al₂O₃-TiO₂ descrito anteriormente, possuem algumas inconsistências. Isto se deve principalmente às incompatibilidades de valores de entalpia de formação e entropia padrão levantados para as fases pseudobrookita e espinélio contendo TiO₂, que sofrem os efeitos da inversão e do desordenamento cristalino gerado pela presença de íons Ti⁺⁴, dificultando a avaliação destes parâmetros [104]. A descrição termodinâmica de sistemas contendo titânia ainda é um desafio complexo e diversos estudos têm revisado tais sistemas para melhor consolidar os modelos e prover maior confiabilidade aos resultados [76,105–107].

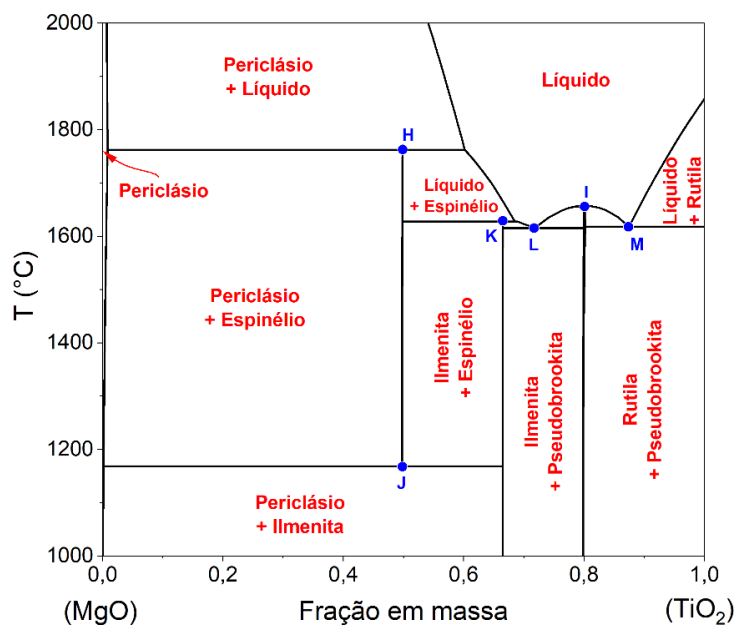


Figura 2.14: Diagrama binário do sistema MgO-TiO₂ calculado via termodinâmica computacional.

Tabela 2.4: Reações invariantes referentes ao sistema magnésia-titânia ilustrado na Figura 2.14.

Ponto	Transformação	T (°C)	Ref.
H	Espinélio \rightleftharpoons Líquido + Periclásio	1762	FactSage
		1766	[25]
		1756	[83]
I	Pseudobrookita \rightleftharpoons Líquido	1657	FactSage
		1667	[25]
		1662	[83]
J	Periclásio + Ilmenita \rightleftharpoons Espinélio	1168	FactSage
		1150	[25]
K	Ilmenita \rightleftharpoons Líquido + Espinélio	1628	FactSage
		1636	[25]
		1630	[83]
L	Ilmenita + Pseudobrookita \rightleftharpoons Líquido	1616	FactSage
		1620	[83]
M	Rutila + Pseudobrookita \rightleftharpoons Líquido	1618	FactSage
		1638	[25]
		1632	[83]

Partindo para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ como um todo, a Figura 2.15 mostra a isoterma a 1500 °C de seu diagrama ternário. É consenso nas avaliações termodinâmicas deste sistema que, para temperaturas acima de 1300 °C, ambas as fases espinélio e pseudobrookita são dadas pela solução sólida completa entre suas formas normal e invertida [21,26,46,76,80]. Um dos pontos em que há divergências é sobre a presença e posição dos campos trifásicos deste sistema (ilmenita + espinélio + pseudobrookita e corundum + espinélio + pseudobrookita). Não foi encontrada na bibliografia científica a isoterma deste sistema a 1500 °C para uma comparação direta. No entanto, avaliações acima e abaixo desta temperatura permitem compreender as tendências e sua adequação com os resultados gerados pelo método CALPHAD. Qiu *et al.* [75,76] em análises a 1600 e 1700 °C não constataram estes campos, relatando apenas a coexistência de espinélio e pseudobrookita na região entre as soluções sólidas. Hauck [48], todavia, indicou a presença dos compostos trifásicos a 1400 °C, afirmando que, embora limitadas, as fases ilmenita e corundum formam soluções sólidas. Estudos de Boden e Glasser [108] e Ilatovskaia *et al.* [46] confirmam a presença de tais campos até 1550 °C, havendo uma tendência de rotação no sentido horário com o aumento da temperatura.

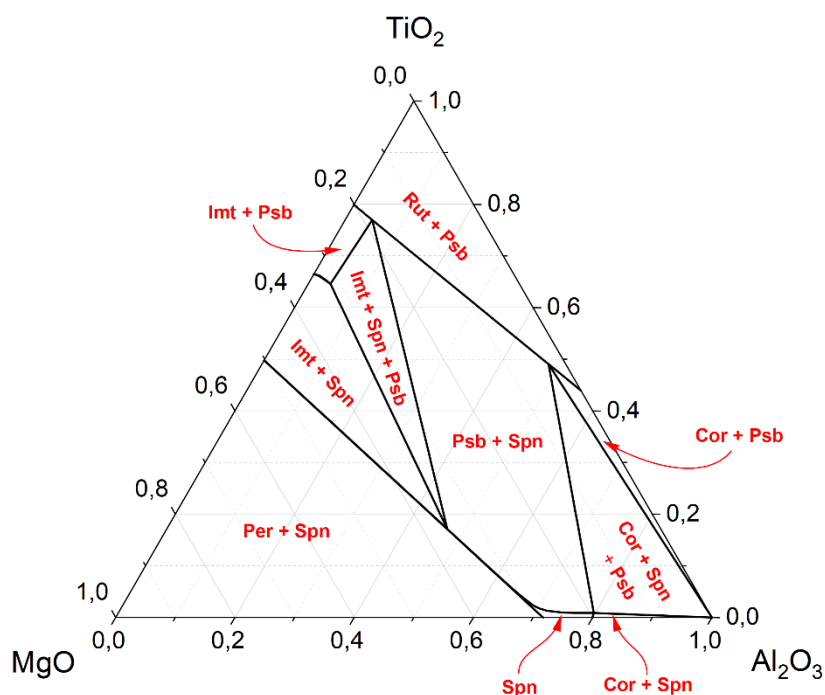


Figura 2.15: Isoterma a 1500 °C do diagrama ternário do sistema AMT calculada via termodinâmica computacional. Cada eixo representa a fração em massa de cada um dos óxidos presentes. Cor = Corundum, Imt = Ilmenita, Spn = Espinélio, Psb = Pseudobrookita e Rut = Rutila.

Outro ponto de análise importante para este sistema é o seu comportamento de fusão, representado graficamente pela superfície *liquidus* deste ternário (Figura 2.16). Nos extremos dos eixos, tem-se Al_2O_3 , MgO e TiO_2 puros com pontos de fusão de 2053, 2825 e 1858 °C, respectivamente, estando estes valores em acordo com aqueles indicados na bibliografia [15,16,24,62,66,73,84]. Podem ser notados dois pontos de mínimo de temperaturas – transições invariantes – com suas características descritas na Tabela 2.5. O ponto E_1 indica a transformação ilmenita + pseudobrookita + espinélio \rightleftharpoons líquido e tem uma temperatura indicada consideravelmente inferior às levantadas na literatura. Em uma análise deste sistema, Qiu *et al.* [76] afirmam não terem detectado formação de fase líquida até 1700 °C, mostrando uma possível incompatibilidade entre o experimental e os valores simulados. De maneira semelhante, a transformação E_2 – que indica a reação corundum + pseudobrookita + espinélio \rightleftharpoons líquido – se apresenta a uma temperatura

reduzida em comparação com as da bibliografia. Somado a isto, Ilatovskaia *et al.* [25,46] apontam que E₂ não seria uma transformação eutética, mas uma reação transicional do tipo pseudobrookita + espinélio \rightleftharpoons líquido + corundum. Apesar destes desvios em relação às temperaturas, observa-se que as composições relativas aos pontos de reação se encontram relativamente próximas.

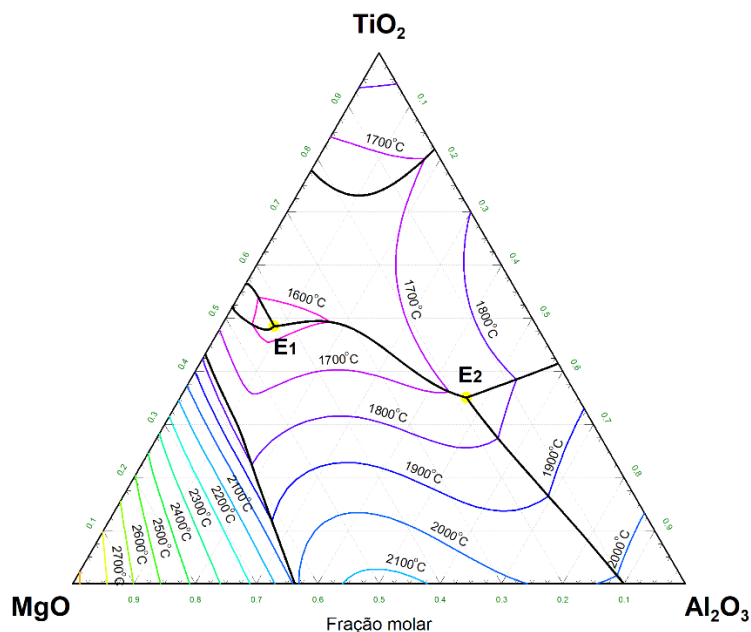


Figura 2.16: Superfície *liquidus* do diagrama ternário do sistema AMT determinada via termodinâmica computacional.

Tabela 2.5: Parâmetros das transformações invariantes do diagrama ternário do sistema AMT.

Reação	Composição (%mol)			T (°C)	Ref.
	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂		
E ₁	9,32	42,12	48,56	1565	FactSage
	9,31	47,11	43,58	1570	[108]
	3,68	42,64	53,68	1602	[25]
	1,36	45,43	53,21	1620	[46]
E ₂	46,75	18,20	35,05	1719	FactSage
	50,02	20,84	23,14	1733	[108]
	50,08	13,50	36,42	1792	[46]

Analisando todos estes diagramas, nota-se que ainda existem limitações nas descrições termodinâmicas deste sistema, principalmente no que diz respeito à presença da titânia. Todavia, voltando-se para aplicações práticas, as bases de dados utilizadas neste trabalho podem ser consideradas adequadas e próximas do estado-da-arte. Somado a isto, na região composicional de interesse deste trabalho – concretos refratários de alto teor de alumina – observa-se uma boa aderência entre os dados experimentais da literatura e os resultados das simulações desenvolvidas. Agora, tendo compreendido a distribuição de fases ao longo desde ternário, faz-se necessário, do ponto de vista da termodinâmica, entender como estas fases estão estruturadas a nível atômico, suas constituições cristalinas e interações iônicas.

2.4.2 Análise termodinâmica dos espinélios e pseudobrookitas

A fim de compreender os mecanismos de estabilidade e inversão das fases espinélio e pseudobrookita, foram estudadas as descrições termodinâmicas destas fases dentro do sistema AMT e a distribuição iônica de seus entes formadores em seus compostos estequiométricos (normal e invertido) e ao longo da solução sólida que estes formam entre si. O espinélio é descrito na base de dados como $(\text{Mg}^{+2}, \text{Al}^{+3})_{\text{T}_1} (\text{Al}^{+3}, \text{Mg}^{+2}, \text{Ti}^{+4}, \text{Va})_{\text{O}_2} (\text{O}^{-2})_4$, sendo os sítios tetraédricos podendo ser preenchidos por íons magnésio e alumínio e os sítios octaédricos por íons alumínio, magnésio e titânio ou formar vacância. Em estudos termodinâmicos do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$, Zienert e Fabrichnaya [109] afirmam que a descrição desta fase deveria contar com sítio intersticial adicional, podendo ser ocupado ou não por Mg^{+2} , que seria responsável por acomodar pequenos níveis de magnésia em solução sólida. De maneira a manter esta compatibilidade de descrições Ilatovskaia e Fabrichnaya [46] mantém esta descrição quando tratam do sistema AMT. A literatura indica que a maior presença de íons magnésio afetam diretamente a solubilidade dos demais íons no espinélio [75,76]. A descrição incompatível das ocupações de Mg na estrutura pode, portanto, trazer desvios na entropia configuracional desta fase e afetar os resultados quantitativos de formação.

Ademais, nota-se que a descrição da fase na base de dados não conta com a possibilidade de íons Ti^{+4} ocuparem os sítios tetraedrais da estrutura, diferentemente do que atestam estudos deste sistema [25]. Vale ressaltar que, a fase espinélio contendo titânia (TiSp) é descrita separadamente dos demais na base de dados FToxid como forma de atender os efeitos da presença de titânio. No entanto, a otimização desta fase se baseia principalmente em espinélios de manganês ou ferro, sendo limitada a otimização referente a alumínio e magnésio [110,111].

Avaliando a evolução da distribuição iônica desta fase de sua forma normal até invertida (Figura 2.17), pode-se observar algumas tendências. Já no espinélio normal (MgAl_2O_4) é possível observar a presença de certo nível de substituição estequiométrica, onde um terço dos íons magnésio dos sítios tetraédricos passam a ocupar sítios octaédricos, substituindo íons Al^{+3} , que passam a ocupar tais posições tetraédricas, resultando em uma distribuição do tipo $(\text{Mg}^{+2}_{0,67}, \text{Al}^{+3}_{0,33})^{\text{T}} (\text{Al}^{+3}_{1,67}, \text{Mg}^{+2}_{0,33})^{\text{O}} (\text{O}^{-2})_4$. Com o avanço da inversão, esta substituição é progressivamente revertida, sendo o espinélio invertido (Mg_2TiO_4) uma estrutura parcialmente ordenada com distribuição iônica da forma $(\text{Mg}^{+2})^{\text{T}} (\text{Mg}^{+2}, \text{Ti}^{+4})^{\text{O}} (\text{O}^{-2})_4$, resultado da substituição eletronicamente neutra de dois íons Al^{+3} por íons Mg^{+2} e Ti^{+4} ocupando as posições octaédricas. Como comentado anteriormente, a descrição não conta com a ocupação de titânio nos sítios octaedrais, resultando, na simulação, no aumento linear da presença de Ti^{+4} na posição octaédrica com a evolução da inversão.

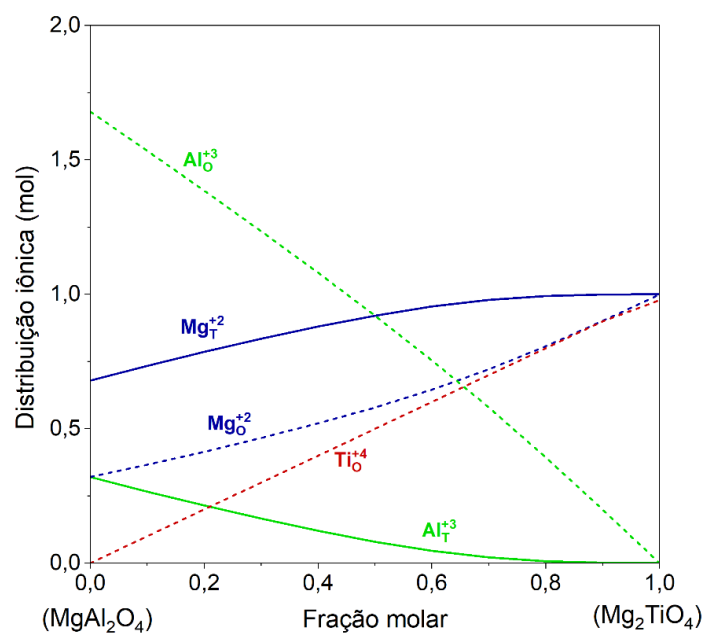


Figura 2.17: Distribuição iônica dentro dos sítios tetraedrais (linhas contínuas) e octaedrais (linhas tracejadas) da estrutura do espinélio no sistema AMT.

A pseudobrookita, por outro lado, possui uma descrição bastante compatível com aquelas descritas na literatura: $(\text{Mg}^{+2}, \text{Al}^{+3}, \text{Ti}^{+4})^{\text{M1}}_1 (\text{Al}^{+3}, \text{Mg}^{+2}, \text{Ti}^{+4})^{\text{M2}}_2 (\text{O}^{2-})_5$. Esta fase se encontra otimizada para formação a partir de Fe, Mn, Mg, Al e Ti em condições redutoras e oxidantes. O que se observou, todavia, foram desvios em relação às tendências de ocupação iônica ao longo da inversão deste sistema (Figura 2.18). Segundo os resultados da simulação desta fase, a pseudobrookita normal (MgTi_2O_5) teria metade dos íons Mg^{+2} da posição M1 substituídos por íons Ti^{+4} de M2 , com distribuição $(\text{Mg}^{+2}_{0,5}, \text{Ti}^{+4}_{0,5})^{\text{M1}} (\text{Mg}^{+2}_{0,5}, \text{Ti}^{+4}_{1,5})^{\text{M2}} (\text{O}^{2-})_5$. Em sua avaliação termodinâmica deste sistema, Ilatovskaya e Fabrichnaya [46] indicam que essa inversão seria de uma fração molar de 0,4 de magnésio, indicando menor nível de desordem. Já a pseudobrookita invertida (Al_2TiO_5) possuiria um terço de ambos os sítios octaédricos ocupados por titânio e dois terços ocupados por alumínio, tomando a seguinte configuração: $(\text{Al}^{+3}_{0,67}, \text{Ti}^{+4}_{0,33})^{\text{M1}} (\text{Al}^{+3}_{1,33}, \text{Ti}^{+4}_{0,67})^{\text{M2}} (\text{O}^{2-})_5$, o que é perfeitamente compatível com o estado da arte [25,76,100].

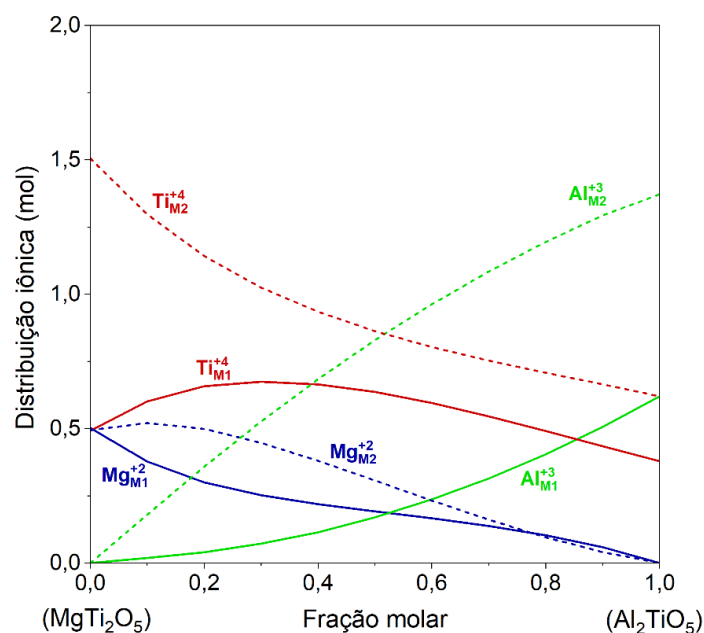


Figura 2.18: Distribuição iônica dentro dos sítios M₁ (linhas contínuas) e M₂ (linhas tracejadas) da estrutura da pseudobrookita no sistema AMT.

Diante do exposto, compreende-se que as principais limitações referentes à simulação termodinâmica deste sistema estão atreladas à descrição da fase espinélio. Apesar de estudos termodinâmicos já terem avançado neste tema, as bases de dados ainda não possuem estas informações implementadas, não possuindo uma descrição completamente otimizada. Ainda assim, observou-se que estes desvios se encontram em níveis aceitáveis para formulações que não exigem altos níveis de precisão em questões de distribuição de íons. Diferentemente de aplicações ópticas ou eletromagnéticas, em que a posição e quantidade de íons podem ter efeitos drásticos na funcionalidade de dispositivos, cerâmicas refratárias possuem uma sensibilidade muito menor a este tipo de fator.

2.4.3 Formulação e composição dos concretos refratários

Compreendida a relação entre os óxidos do sistema AMT e a constituição das fases formadas nele, pode-se partir para a formulação de concretos refratários focada em flexibilidade. Pensando nesta aplicação, foi

determinada a composição de óxidos que a matriz – região onde as transformações preferencialmente ocorrerão – deve conter para resultar em 21 %p das fases espinélio e pseudobrookita (Tabela 2.6). Sabe-se que a massa molar do titânio é muito superior que a do magnésio, de modo que, ao analisar a distribuição em massa, nota-se que a fração de titânia necessária para formar 21 %p de pseudobrookita na composição sem MgO é muito superior que a fração demandada para gerar 21 %p de espinélio na composição sem TiO₂. Paralelamente, a fração mássica de alumina aumenta com o aumento do teor de magnésia na composição.

Tabela 2.6: Proporção entre óxidos que devem formar a fração fina para resultar em 21 %p de fases tenacificantes no concreto refratário.

MgO/(MgO+TiO₂)	Al₂O₃ (%p)	MgO (%p)	TiO₂ (%p)
0,0	75,27	0,00	24,73
0,1	72,88	2,71	24,41
0,2	76,64	4,67	18,69
0,3	79,48	6,16	14,36
0,4	81,71	7,32	10,97
0,5	83,50	8,25	8,25
0,6	84,97	9,02	6,01
0,7	86,20	9,66	4,14
0,8	87,25	10,20	2,55
0,9	88,14	10,67	1,19
1,0	88,72	11,28	0,00

Baseado nestas proporções referentes à matriz e considerando um teor de Na₂O de aproximadamente 0,4 %p na alumina tabular dos agregados, foi calculada a distribuição quantitativa de fases para cada composição de refratário (Tabela 2.7). Cada uma delas foi nomeada de acordo com a proporção entre magnésia (M) e titânia (T) adicionada. Nota-se, que, apesar de

haver previsão da β -alumina – uma fase não referente ao sistema AMT puro – esta formação afeta apenas o teor de corundum gerado, de modo que pseudobrookita e espinélio continuam somando 21 %p em cada composição. Observa-se que a variação das fases em relação a mudança de proporção entre óxidos não se dá de forma linear. Com a adição progressiva de magnésia, a formação de pseudobrookita reduz-se drasticamente, de modo que, da composição 30M-70T para a 40M-60T, a porção de fases tenacificantes já passa a ser majoritariamente formada por espinélio. Como se tratam de concretos formados majoritariamente por alumina, tem-se aqui um excesso de íons Al^{+3} disponíveis para a reação e, como visto no tópico anterior, esta condição propicia a formação de espinélio normal (rico em magnésia) e pseudobrookita invertida (rica em titânia), ambos em solução sólida [76].

Tabela 2.7: Distribuição quantitativa de fases (%p) formadas para cada composição de concreto refratário.

Fase	0M-100T	10M-90T	20M-80M	30M-70T	40M-60T	50M-50T	60M-40T	70M-30T	80M-20T	90M-10T	100M-0T
Corundum	77,0	77,0	77,0	77,0	77,0	77,0	77,0	77,0	77,0	77,0	77,0
Espinélio	0,0	2,5	6,9	10,3	12,9	15,0	16,7	18,2	19,4	20,5	21,0
Pseudobr.	21,0	18,5	14,1	10,7	8,1	6,0	4,3	2,8	1,6	0,5	0,0
β -alumina	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

Um ponto que vale ser destacado é a definição de β -alumina que é dada pela simulação via FactSage, que se apresenta com a fórmula $Na_2O \cdot 9Al_2O_3$. Usualmente, compreende-se como sendo $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$, fase comumente detectada e refratários de alumina devido aos teores residuais de sódio de aluminas tabulares produzidas via processo Bayer. Essa discrepância ocorre principalmente devido à descrição termodinâmica deste sistema quaternário

($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--TiO}_2\text{--Na}_2\text{O}$) no banco de dados utilizado. No modelo executado por Lambotte e Chartrand [112], considera-se a introdução de NaAl^{+4} no sítio catiônico para atender o efeito do balanço de cargas. Por esta descrição a fase β -alumina identificada corresponde ao composto $\text{Na}_2\text{O}\cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3$. Em uma revisão posterior do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ os mesmos autores identificam a β -alumina como sendo $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, uma fase usualmente com excesso de Na_2O com composição que varia no intervalo de $\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ a $\text{Na}_2\text{O}\cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3$ para temperaturas entre 1000 e 1850 °C [113]. Todavia, as versões mais recentes das bases de dados empregadas neste trabalho (FactPS e FToxid) ainda não têm tais atualizações bibliográficas implementadas [114].

Para avaliar a estabilidade térmica das fases formadas em cada composição, foi simulada a variação quantitativa das fases de 600 a 2200 °C (Figura 2.19). Partindo-se da composição sem magnésia (0M-100T), como visto no diagrama binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ (Figura 2.7), a pseudobrookita se decompõe em corundum e rutila abaixo de 1279 °C. Todavia, observa-se que o teor desta fase não possui sensibilidade à temperatura na região de estabilidade da β -alumina. Uma vez que esta segunda fase se funde a 1760 °C, nota-se a desestabilização progressiva da pseudobrookita com a temperatura, fundindo-se completamente a 1840 °C. Com a adição de magnésia ao sistema, o teor desta fase se reduz expressivamente. Observa-se na composição 70M-30T uma inversão de comportamentos, ocorrendo a fusão total da pseudobrookita e sobrevida da β -alumina a temperaturas superiores. Esta tendência aumenta com a redução de titânia na mistura até, na composição 100M-0T, a β -alumina fundir-se a 1928 °C. O espinélio, por outro lado, mostra uma altíssima sensibilidade térmica, possuindo um aumento praticamente exponencial de seu teor com a temperatura. Na composição 100M-0T, antes de iniciar sua fusão esta fase chega a compor 93,3 %p da composição a 1972 °C, fundindo-se completamente a 2008 °C. A estabilidade desta fase decai com a adição de TiO_2 , tendo sua temperatura de fusão reduzida a cada composição. Para a 20M-80T esta fase tem sua fusão completa junto à pseudobrookita a 1708 °C.

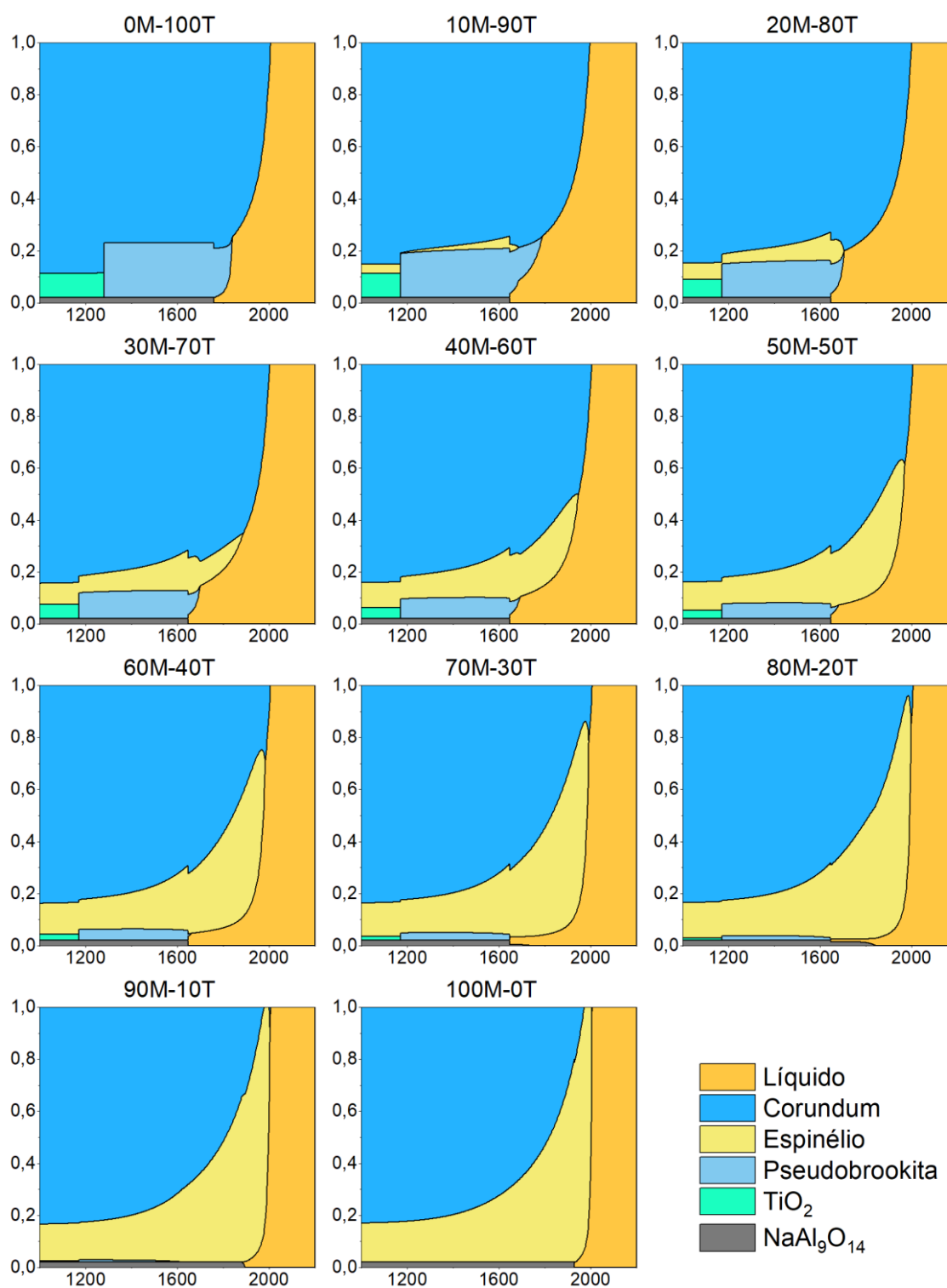


Figura 2.19: Estabilidade de fases em relação à temperatura para cada composição de concreto refratário estudado. Os eixos X e Y são referentes respectivamente a temperatura e fração em massa.

Este entendimento de proporção de fases e sua estabilidade térmica é de grande importância para definir os limites de aplicação destes concretos. Em operação a altas temperaturas existe difusividade suficiente para haver transformações dentro do material, podendo-se gerar uma distribuição de fases distinta daquela adquirida no processo de queima [99]. Soma-se a isto, a presença de agentes agressivos do meio – muitas vezes sendo o próprio material em processamento – que podem interagir com o refratário e causar alteração na estabilidade destas fases. Diante disso, a próxima seção traz resultados de simulação referentes a reatividade entre o concreto e misturas comuns a suas aplicações que podem atuar em sua corrosão.

2.4.4 Simulações de corrosão do refratário

O primeiro cenário de corrosão simulado se refere à escória de painéis de aço da siderurgia, rica em CaO e Al_2O_3 . O óxido de cálcio tem papel fundamental na limpeza do aço, reagindo com o enxofre e capturando-o do fundido [62]. Já a alumina atua como fundente, reduzindo o ponto de fusão da escória e aumentando sua reatividade [115]. A Figura 2.20 ilustra a evolução de fases dada na interação entre o concreto e este agente. Para a composição sem magnésia (0M-100T) observa-se uma rápida fusão da pseudobrookita, permanecendo apenas corundum e a fase líquida. Com o aumento do teor de escória, nota-se que a formação de aluminatos de cálcio de alta refratariedade contém a formação de líquido no sistema, havendo formação de CA_6 ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) e sua posterior conversão em CA_2 (CaAl_4O_7) com a maior presença de cálcio. Estas são fases comuns à concretos refratários ligados com cimento de aluminato de cálcio (CAC) são de alta importância para sua estabilidade a alta temperatura [116]. Fases contendo magnésio advindo da própria escória se formam de maneira mais reduzida, mas também contribuem para este efeito. A adição de magnésia ao refratário (composição 50M-50T) traz uma clara redução na estabilidade térmica da fase corundum. O menor teor de pseudobrookita formado reduz a formação inicial de líquido e as fases com Mg ($\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ e $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$), passa a conter a fusão. Estas fases em união com CA_2 aumentam a resistência à corrosão deste refratário. Este

comportamento se mantém na composição sem titânia adicionada (100M-0T) com adicional estabilidade das fases cristalinas pela ausência de pseudobrookita.

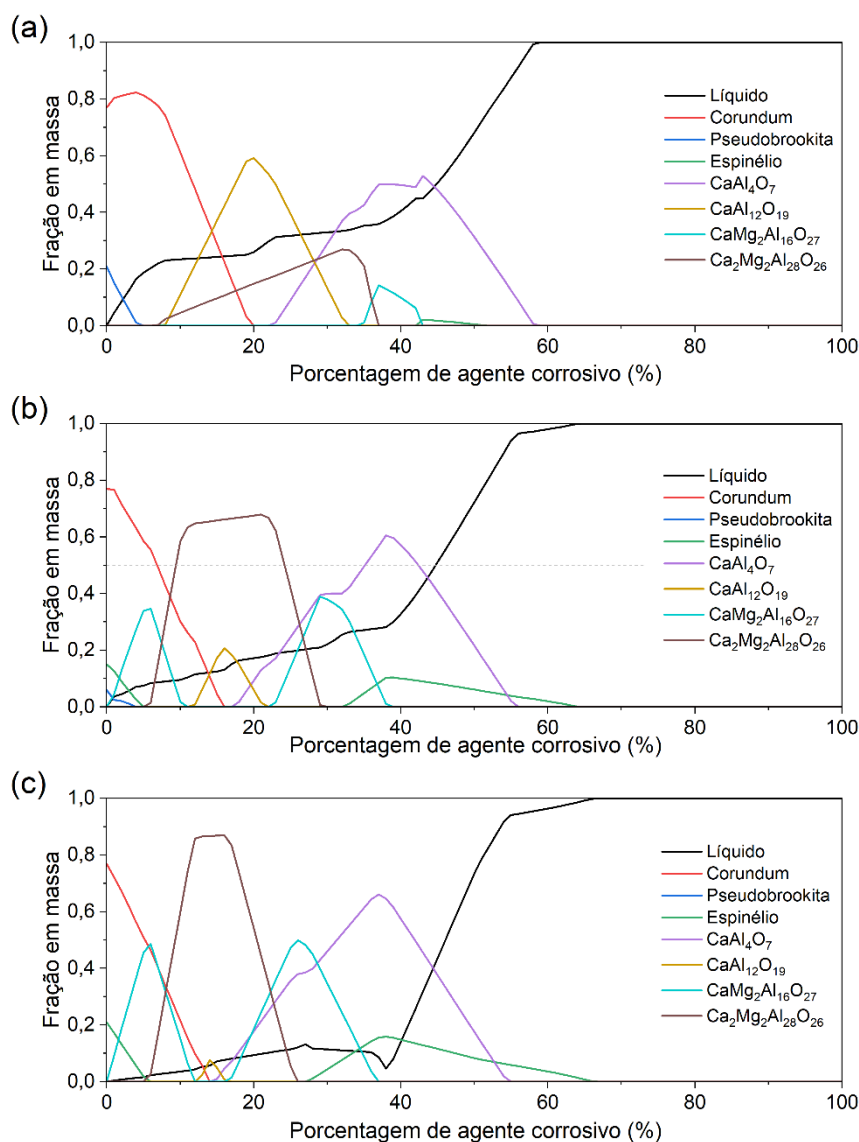


Figura 2.20: Fases formadas entre o contato do concreto refratário e escória de panela de aço para as composições a) 0M-100T, b) 50M-50T e c) 100M-0T.

Posteriormente foram simuladas as interações entre as composições refratárias formuladas e a escória faialítica, presente em processos de metalurgia nobre como cobre e cobalto [117]. Este agente é rico em faialita (Fe_2SiO_4), composto com estrutura de espinélió invertido, que se forma no processo de fusão e conversão ao adicionar sílica ao banho metálico [118].

Esta adição reage com o ferro presente no metal fundido e se fundem em escória faialítica, limpando-o. De modo geral, a interação entre o refratário e tal escória (Figura 2.21) não resulta na formação de novas fases, apenas decomposição e fusão daquelas já presentes. Observa-se que a formação de líquido é controlada principalmente pelo teor de pseudobrookita e espinélio, sendo que estas atuam de forma oposta entre si. A primeira causa uma formação antecipada de líquido (Figura 2.21a), resultado da menor temperatura de fusão da titânia, enquanto a última a retarda (Figura 2.21b e Figura 2.21c).

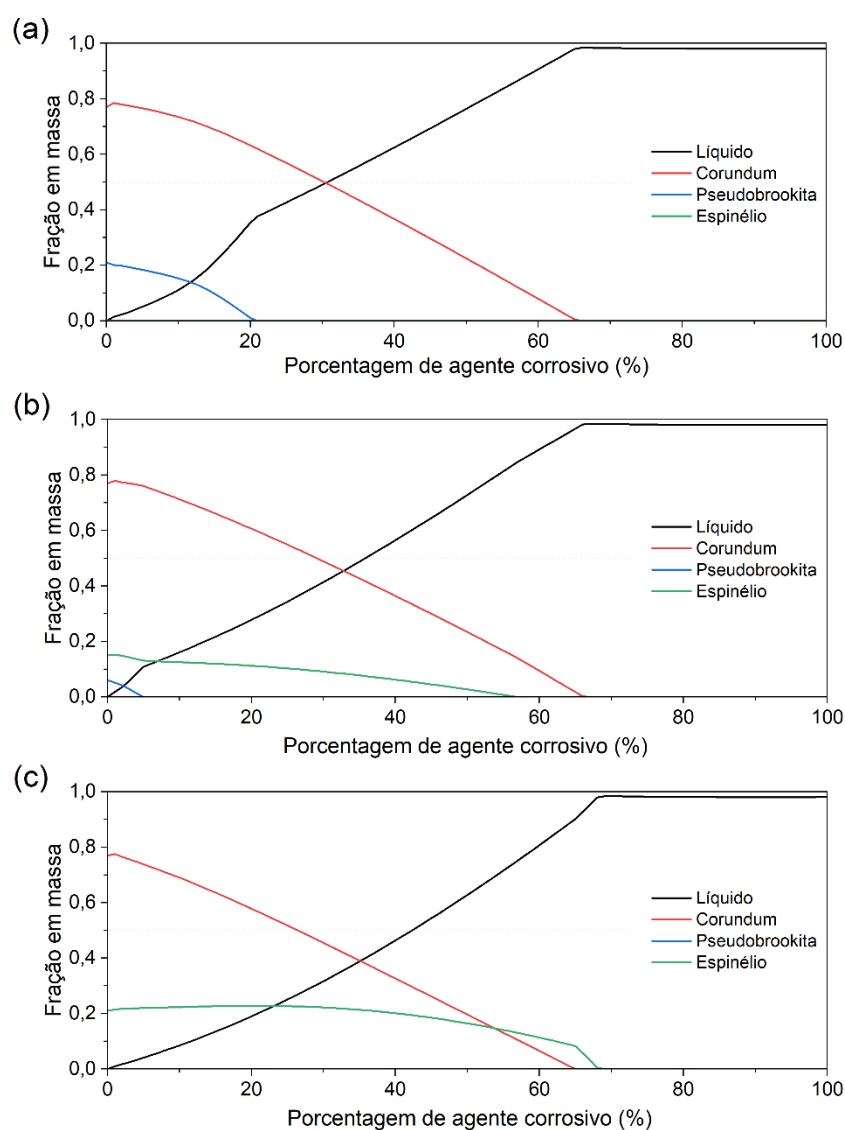


Figura 2.21: Fases formadas entre o contato do concreto refratário e escória faialítica para as composições a) 0M-100T, b) 50M-50T e c) 100M-0T.

A interação entre refratário e o clínquer se dá de forma bastante distinta da que ocorre nos casos de escória. O clínquer – precursor bruto do cimento Portland – não se funde completamente no interior dos fornos rotativos. Este material é composto majoritariamente por cal e sílica, formando fases de alta reatividade com água, como alita (C_3S ou $3CaO \cdot SiO_2$) e belita (C_2S ou $2CaO \cdot SiO_2$), que ao se hidratarem formarão silicatos de alumínio hidratados, o chamado CSH [119,120]. Esta estrutura é responsável por conceder resistência mecânica de concretos tradicionais utilizados na construção civil. Na simulação da corrosão do concreto pelo contato com clínquer a alta temperatura (Figura 2.22) é possível notar que este composto constitui-se, nestas condições, por uma fração líquida em equilíbrio com belita e MeO – fase correspondente a de monóxidos presentes na mistura (CaO e MgO) com teores de Al, Fe, Ti e Na em solução sólida [114].

A composição 0M-100T (Figura 2.22a) passa por quatro transformações principais antes de se fundir completamente: i) rápido consumo da pseudobrookita, ii) formação de CA_6 contendo ferro ($Ca(Al,Fe)_{12}O_{19}$), iii) sua conversão em CA_2 contendo ferro ($Ca(Al,Fe)_4O_7$) e iv) formação de melilita. Esta última fase é uma solução sólida de silicatos de cálcio, alumínio, magnésio, ferro e silício e possui ótimas propriedades de condução iônica [121]. Sua característica definidora é a presença do grupo aniônico pirossilicato ($Si_2O_7^{-6}$) formado por dois tetraedros de Si e O que compartilham um oxigênio entre si [122]. De maneira semelhante ao comportamento observado na escória de panela, a adição de magnésia ao refratário (Figura 2.22b) promoveu a redução do efeito deletério da pseudobrookita e a maior estabilidade das fases cristalinas pela formação de fases com tendo magnésio estáveis a elevada temperatura. Tem-se, para a composição sem titânia (Figura 2.22c) até uma regressão do processo de fusão.

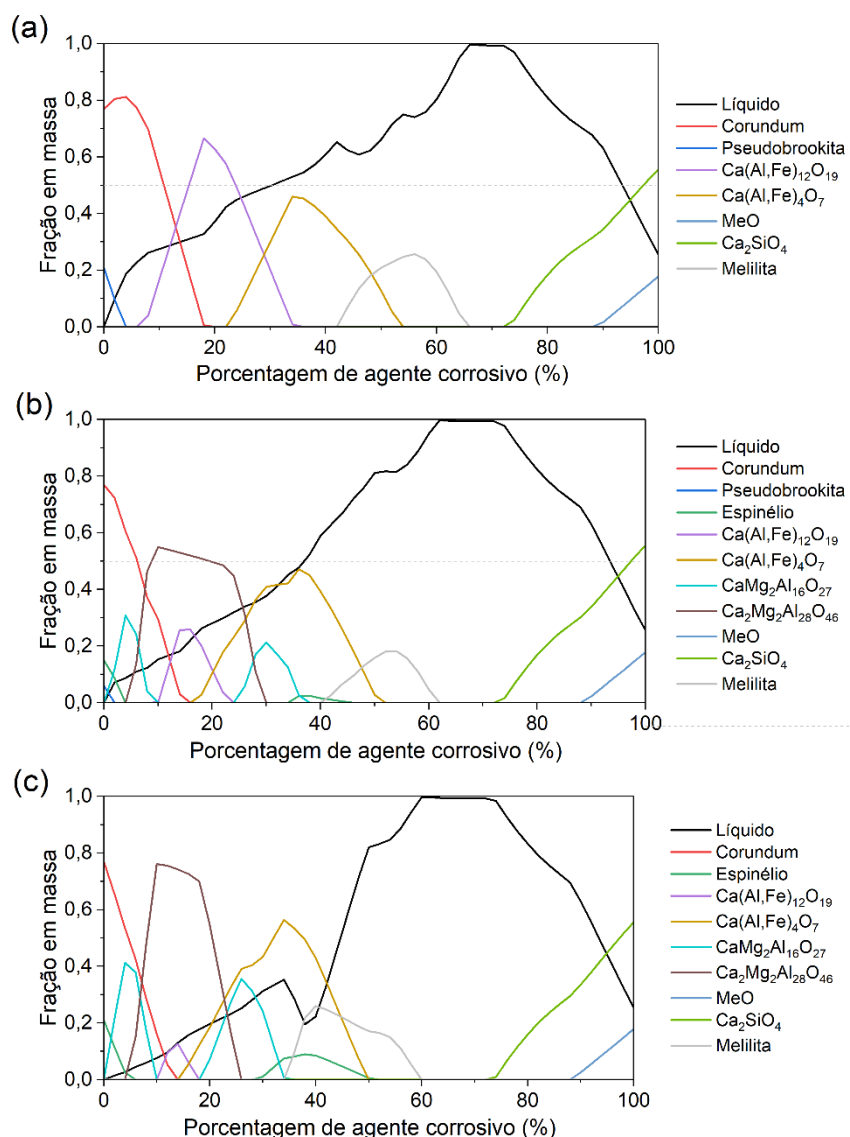


Figura 2.22: Fases formadas entre o contato do concreto refratário e clínquer para as composições a) 0M-100T, b) 50M-50T e c) 100M-0T.

Com todas as simulações executadas para estes agentes corrosivos, é possível determinar, para cada composição o índice de resistência a corrosão (A). A Figura 2.23 mostra a evolução deste índice com o aumento da adição de magnésia (e conseqüente redução em titânia) e evidencia as tendências descritas anteriormente. Apesar do efeito da presença de pseudobrookita observado em escória de panela, o índice A possui pouca variação entre as composições, uma vez que é desencadeado pela fusão total de CA_2 . Todavia, para escória faialítica e clínquer, observa-se uma clara tendência entre a

propensão à fusão e o teor de titânia adicionado. Pode-se indicar que até a composição 70M-30T a resistência a corrosão ainda é controlada, mas para maiores adições de TiO_2 , o índice A sofre uma queda expressiva e compromete a durabilidade do sistema refratário.

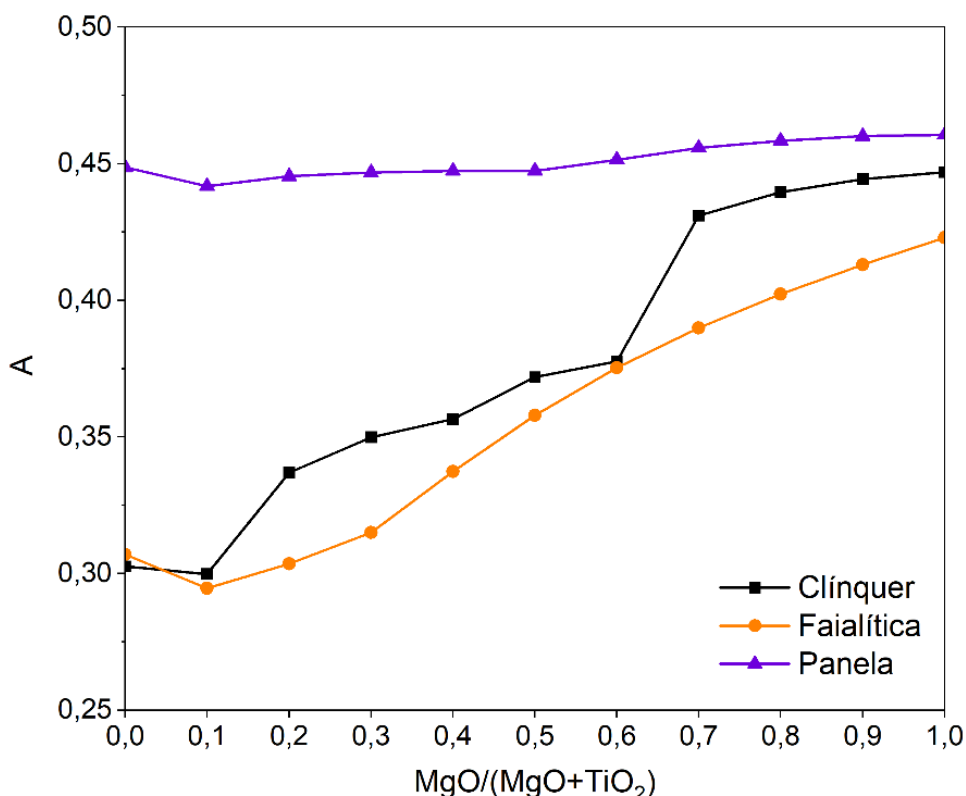


Figura 2.23: Índice de resistência a corrosão (A) simulado para cada composição em diferentes condições de agressão.

2.5 Conclusões

Este capítulo realizou um estudo termodinâmico do sistema alumina-magnésia-titânia por meio de termodinâmica computacional, analisando os limites das descrições termodinâmicas e os efeitos da proporção destes óxidos na formação de suas fases e conseqüente aplicabilidade e durabilidade frente a agentes agressivos aos quais concretos refratários de alumina são usualmente em condições de serviço. Para tal foram executadas diversas simulações de diagramas de fases e equilíbrio termodinâmico pelo método CALPHAD com

coordenadas de entrada e configurações de simulação cuidadosamente determinados.

Os resultados obtidos via FactSage, utilizando as bases de dados FactPS e FToxid, demonstraram uma boa aderência aos dados experimentais da literatura para o sistema AMT, especialmente em composições ricas em alumina. No entanto, observou-se que ainda existem limitações na descrição termodinâmica de sistemas cerâmicos contendo titânia, particularmente no que diz respeito à fase espinélio. Tais limitações exigem atenção quanto a possíveis desvios nas distribuições iônicas em estudos que demandem alta acurácia composicional. Adicionalmente, a descrição da fase β -alumina mostrou-se incompatível com modelos mais recentes da literatura, o que pode gerar discrepâncias em futuras comparações experimentais.

No que tange ao desempenho térmico e químico, as simulações de estabilidade de concretos refratários flexíveis indicaram que a fase alumina apresenta alta sensibilidade a variações de temperatura no equilíbrio de fases. Quanto à resistência à corrosão, identificou-se que a proporção entre magnésia e titânia é o fator determinante para a resistência à dissolução do refratário. Diante da exposição à escória de panela siderúrgica ou clínquer de cimento, a formação de fases de alta refratariedade contendo cálcio e magnésio – principalmente $\text{Ca}(\text{Al},\text{Fe})_4\text{O}_7$ e $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ – contiveram parcialmente a formação de líquido. Notou-se uma queda significativa no índice de resistência à corrosão (A) para teores de TiO_2 acima da proporção 70M-30T. Enquanto a presença de pseudobrookita elevou a susceptibilidade do material à fusão sob ataque corrosivo, a adição de magnésia favoreceu a manutenção de uma alta refratariedade no sistema.

Com base nas conclusões apresentadas, este estudo termodinâmico consolidou a compreensão teórica sobre as interações no sistema Al_2O_3 - MgO - TiO_2 , identificando tanto o potencial das simulações CALPHAD quanto as lacunas existentes nas descrições de fases específicas. Os resultados obtidos serviram como um direcionamento estratégico, delineando as composições com maior potencial de promover flexibilidade sem perder resistência química, especialmente no que diz respeito ao equilíbrio crítico entre magnésia e titânia.

Todavia, a plena validação das previsões computacionais e a superação das incertezas teóricas observadas exigem a comparação com a realidade dos refratários. Assim, o próximo capítulo dedica-se à abordagem experimental, onde as formulações otimizadas serão processadas e caracterizadas, permitindo correlacionar os modelos termodinâmicos aqui discutidos com o desempenho prático e a microestrutura real destes concretos refratários flexíveis.

CAPÍTULO 3 – FLEXIBILIDADE E INTEGRIDADE MECÂNICA DE CONCRETOS REFROTÁRIOS DO SISTEMA AMT

3.1 Introdução

Globalmente, há uma tendência de transição do uso de refratários conformados (blocos) para monolíticos (concretos) devido a suas vantagens técnicas – versatilidade geométrica, fácil reparo, instalação automatizável – e econômicas – rápida aplicação e mão de obra de menor custo [123]. Cerâmicas refratárias estruturais, de modo geral, devem ser capazes de manter sua habilidade funcional a altas temperaturas e suportar mecanicamente o seu peso próprio e do material em processamento dentro do equipamento que reveste [116]. No entanto, além de serem submetidos a carregamentos severos e uso prolongado, estas também devem acomodar tensões e deformações provenientes da ciclagem termomecânica sem falha crítica [124]. Isto se faz ainda mais relevante em refratários monolíticos uma vez que, sendo elementos contínuos, comportam-se como uma unidade. Apesar do ganho em resistência à penetração de agentes agressivos pela ausência de juntas, há pouca mobilidade estrutural para acomodar estas oscilações [15]. Tais solicitações são parte constituinte das indústrias de transformação e seus processos em que os materiais são aquecidos, transferidos e tratados. Faz-se necessário, portanto, aprimorar a capacidade dos concretos refratários suportarem as tensões e deformações advindas destes eventos cíclicos nos mais diversos setores industriais.

A indústria cimenteira é uma das que se destacam pela sua demanda por concretos refratários com maior durabilidade frente a processos de solicitações cíclicas [14]. O cimento conta com uma produção de cerca de 4,2 bilhões de toneladas por ano e projeção de aumento em 2,5 vezes até 2050, sendo o segundo material manufaturado mais consumido do mundo, perdendo apenas para o concreto – cujo cimento é uma das principais matérias-primas [125,126]. O processo de fabricação de cimento possui características específicas que tornam a formulação e produção de refratários para esta aplicação uma tarefa desafiadora. No método de fabricação via seco –

processo com maior viabilidade econômica e rendimento energético – as matérias-primas são simultaneamente misturadas e queimadas em temperaturas acima de 1400 °C em um forno rotativo [127], esquematizado na Figura 3.1. Para garantir que o equipamento seja capaz de suportar as condições de operação – temperaturas elevadas, basicidade e abrasividade do meio – e para reduzir perdas térmicas de dentro para fora do forno, toda esta estrutura é revestida internamente por uma camada de cerâmica refratária [128]. Tem-se que uma fábrica de cimento com um dado valor de capacidade nominal em toneladas por dia consome um valor aproximadamente igual de refratários para sua construção [14].

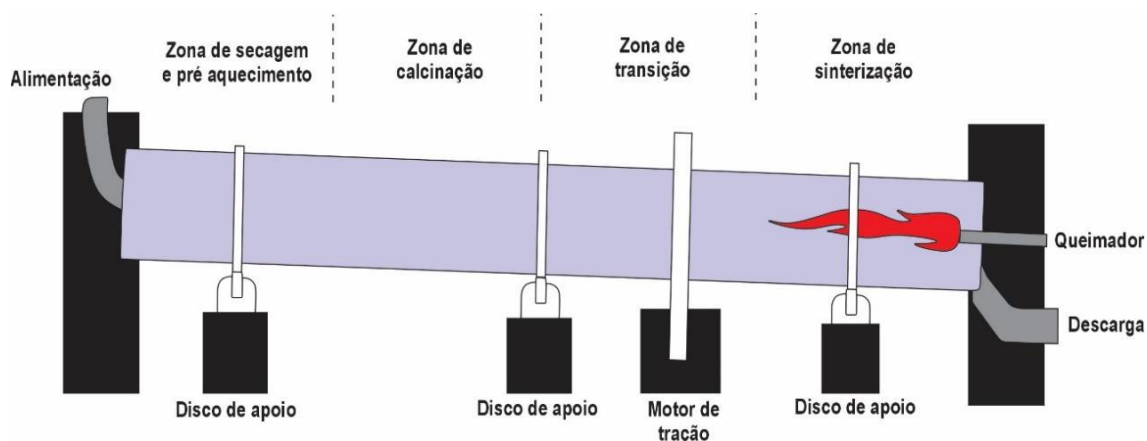


Figura 3.1: Estrutura de um forno rotativo e seus principais componentes.

Devido a sua estrutura massiva, os fornos rotativos devem ser projetados de maneira cuidadosa, buscando reduzir ou compensar não apenas as solicitações mecânicas que o próprio peso do equipamento impõe, mas também o carregamento dos materiais processados em seu interior [128]. No entanto, o que torna este processo ainda mais complexo é o fato de toda esta estrutura estar em constante rotação. Tal movimento impõe ao sistema condições cíclicas de carregamento que são diretamente transmitidas ao refratário. As principais solicitações mecânicas cíclicas são decorrentes da flexão estrutural devido à ação da gravidade. Na região dos discos de apoio, ocorre uma distorção transversal, chamada de ovalidade (Figura 3.2a). Além disso, entre dois rolos de apoios, ocorre uma distorção axial devido ao

momento fletor gerado pelo peso do sistema (Figura 3.2b). Em ambos os casos, o revestimento passa por tensões trativas quando se encontra na região superior da rotação, seguidas por tensões compressivas quando este passa pela região inferior [14].

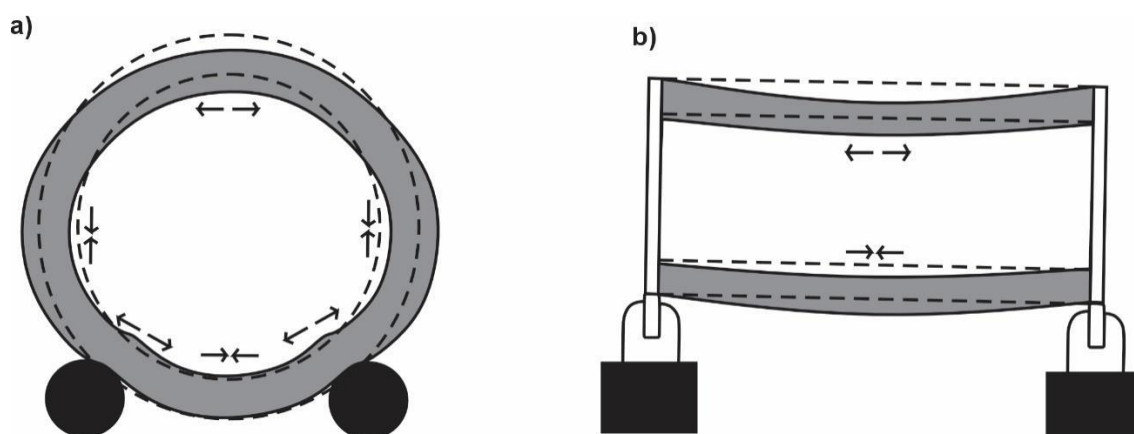


Figura 3.2: Solicitações mecânicas cíclicas decorrentes da rotação do forno indicadas pelas setas. Setas convergentes indicam tensões de compressão enquanto setas divergentes indicam tração. a) Ovalidade na região dos discos de apoio. b) Flexão na região entre dois apoios. Adaptado de [14].

No que diz respeito às tensões térmicas, o fator crítico que afeta o desempenho e a durabilidade do refratário é o choque térmico [129]. Em uma rotação – que pode ter duração inferior a 1 minuto – o revestimento passa por uma condição de contato direto com o ar aquecido pelo queimador seguida por um contato com o material em processamento [14]. Apesar de todo o sistema estar aquecido, esta brusca mudança de condições pode causar uma variação de temperatura próxima a 400 °C, formando trincas na superfície do refratário [14]. O refratário deve, portanto, ser capaz de dissipar a energia de propagação destas trincas a fim de evitar o colapso desta estrutura. Soma-se a isso o fator químico gerado pelo caráter altamente alcalino das matérias-primas processadas e da atmosfera no interior do equipamento. A reação com estes entes pode resultar na formação de fases expansivas que geram tensões na superfície do refratário e sua consequente falha [130].

Outro setor industrial estratégico de grande demanda por refratários é o siderúrgico. A indústria de fabricação de aço representa a terceira maior manufatura mundial, com produção anual de ~ 1,8 bilhões de toneladas e tendo como principal destinação a construção civil [115]. Durante todas as etapas da siderurgia se faz fundamentalmente necessário o uso de revestimentos refratários, mas é na aciaria – etapa de refino e metalurgia secundária – que as solicitações cíclicas estão mais presentes [131]. Quando o aço fundido sai do refino primário ele é transferido para as panelas de aço, que, em fornos panela, operam a temperaturas ente 1500 e 1700 °C, onde passa por adição de elementos de liga e limpeza (Figura 3.3) [62]. Nesta etapa, são adicionados agentes que promoverão a formação da escória, responsável por capturar inclusões presentes no aço e protegê-lo da oxidação [132]. Posteriormente este aço é vazado e segue a etapa de lingotamento, onde será resfriado em placas ou tarugos para ser destinado à produção de chapas, barras e cabos [115].

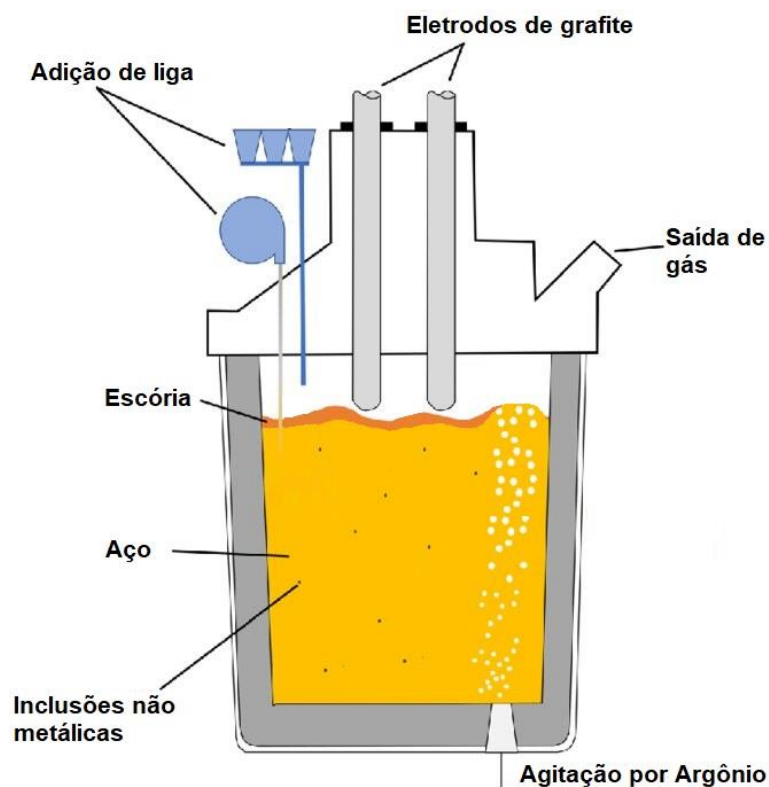


Figura 3.3: Estrutura esquemática do funcionamento de um forno panela. Adaptado de [115].

Este ciclo demanda do refratário uma alta resistência ao dano por choque térmico, uma vez que o contato direto com o aço fundido traz um aquecimento abrupto e o esvaziamento da panela expõe o revestimento a um resfriamento brusco pelas condições ambientes [62]. Somado a isto, o fundo da panela sofre o impacto direto deste volume de aço sendo depositado em seu interior, devendo, pois, ser capaz de acomodar tais solicitações mecânicas intensas ao longo dos ciclos de produção [115]. Usualmente existe uma seleção diferencial de refratários para diferentes regiões da panela de acordo com o tipo de solicitação presente em cada uma delas. A linha de escória é um ponto crítico no que diz respeito a corrosão, demandando não apenas todas as propriedades de resistência termomecânica e flexibilidade, mas também uma composição que contribua para conter estes efeitos de degradação química [132].

O desenvolvimento de materiais refratários para esta variedade de aplicações requer uma análise constante de escolha e otimização entre propriedades desejadas, dado que muitas delas são frequentemente conflitantes entre si. Por um lado, busca-se um revestimento de alta resistência e coesão para suportar os carregamentos severos e temperaturas extremas, além de minimizar a penetração de agentes corrosivos. Por outro, o refratário deve possuir flexibilidade suficiente para acomodar as solicitações cíclicas descritas previamente. No entanto, induzir flexibilidade por meio de mecanismos de tenacificação pode afetar diretamente a integridade mecânica e a resistência desses componentes estruturais [8,11,133]. Neste cenário, a seleção de matérias-primas, a formulação do concreto e seu processamento devem ser cuidadosamente conduzidos a fim de encontrar um equilíbrio entre ganhos e perdas dentre este montante de propriedades.

Algumas fases promissoras que aliam resistência à corrosão e aumento de tenacidade são previstas no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ (AMT), mitigando a degradação e aumentando a vida útil dos materiais refratários [46,91]. Como visto no capítulo anterior, o espinélio exibe uma estrutura rica em vacâncias que permite a incorporação de diferentes íons em solução sólida, ajudando a reduzir os efeitos corrosivos [91]. A difusão de íons, como manganês e ferro, da escória para o material refratário leva ao aumento da viscosidade do líquido, interrompendo a sua penetração no refratário [107,131]. Além deste, a pseudobrookita também pode ser formada no sistema AMT, exibindo uma estrutura ortorrômbica com um alto grau de anisotropia do coeficiente de expansão térmica (α), o que promove o auto microtrincamento do refratário e, assim, melhora a sua flexibilidade [19,23,134]. A natureza expansiva da formação destas fases *in situ* é outro aspecto que deve ser levado em conta, o qual induz tensões microestruturais e consequente formação de microtrincas [77,135]. Todavia, todos estes efeitos de microtrincamento devem ser controlados de modo a não causar uma perda de coesão estrutural generalizada no refratário e queda de acentuada de resistência mecânica.

Portanto, visando encontrar concretos de alta alumina flexíveis otimizados no sistema AMT, cinco composições foram selecionadas dentre

aquelas definidas via simulação computacional (Seção 2.4.3) procurando realizar uma ampla varredura deste sistema como um todo. As composições escolhidas vão desde o concreto alumina-magnésia (100M-0T) até o que conta apenas com adição de titânia à alumina (0M-100T). Avaliou-se a sinterabilidade dos materiais, a distribuição quantitativa de fases, as propriedades físicas e o desempenho mecânico e termomecânico para estabelecer a relação entre a formulação, a microestrutura desenvolvida e as propriedades resultantes. Com este primeiro estudo foi possível constatar tendências entre propriedades e formulação para, subsequentemente, ser realizada novas análises com um intervalo de composição mais refinado e definir composições otimizadas de flexibilidade e integridade mecânica.

3.2 Revisão Bibliográfica ou estado da arte

3.2.1 Fundamentos de concretos refratários flexíveis

Materiais cerâmicos flexíveis são aqueles capazes de absorver e/ou dissipar a energia de propagação de trincas por meio de mecanismos de tenacificação, sendo estes mecanismos classificados em intrínsecos e extrínsecos [133]. Os mecanismos intrínsecos atuam na resistência à iniciação de trincas, sendo característicos para cada material e ocorrendo na região anterior à frente da trinca [8]. Já os mecanismos extrínsecos (Figura 3.4) atuam após a formação da trinca, dificultando sua propagação e dissipando energia, sendo altamente dependentes da microestrutura do material [8]. Alguns destes atuam promovendo tensões no sentido contrário à abertura da trinca, tais como o “bridging” causado por fibras e a presença de tensões compressivas residuais do processamento, já outros fazem com que a trinca se propague de forma mais tortuosa e dissipando mais energia, como é o caso do microtrincamento [124].

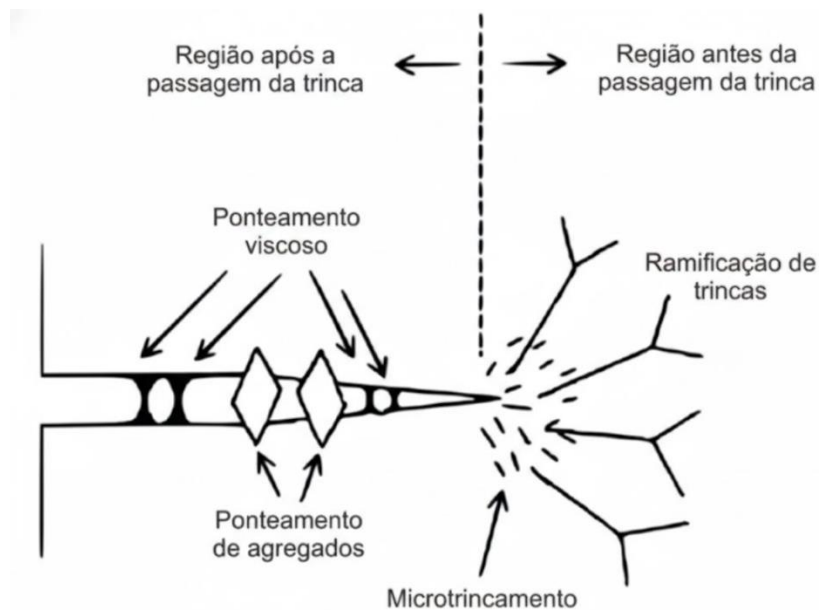


Figura 3.4: Mecanismos de tenacificação extrínsecos e suas interações com a trinca em propagação. Adaptado de [124].

Nas cerâmicas, tem-se a proeminência de mecanismos extrínsecos, ativados pela propagação de uma trinca na região de atuação destes mecanismos [8]. Neste contexto, o microtrincamento é um mecanismo vastamente explorado pelo seu potencial de tenacificar estruturas policristalinas como os materiais cerâmicos [3]. Diversos fenômenos podem atuar tanto no interior de cada cristal quanto na interface com os cristais vizinhos e resultar na nucleação de microtrincas de maneira controlada e pontual dentro deste sistema [78,136]. Com o avanço deste processo de microtrincamento, pode-se obter uma estrutura que atinja níveis de mobilidade estrutural suficientes para acomodar solicitações mecânicas por meio de pequenas deformações ou tensões térmicas, por prover liberdade estrutural para a expansões e retrações com a variação da temperatura [137]. Tal mobilidade pode ser compreendida como uma flexibilidade estrutural do material, visto que se trata de sua capacidade de se deformar sem romper.

O setor de cerâmicas refratárias possui grande interesse em tais propriedades, visto que neste meio as solicitações termomecânicas são críticas para a aplicação e durabilidade dos produtos. Todavia, o uso de cerâmicas flexíveis para este fim deve ser ponderado para não comprometer outras

propriedades do sistema. Estruturas microtrincadas possuem uma menor coesão estrutural e, por consequência, menores níveis de resistência mecânica podem ser alcançados [11]. Somado a isto, a rede de microtrincas pode atuar como caminhos de penetração de agentes agressivos, podendo comprometer a resistência à corrosão destes materiais [138]. Apesar destes contrapontos, no que diz respeito ao choque térmico – uma das principais causas de falha de refratários – e à necessidade de acomodar tensões geradas pela estrutura física que os refratários revestem, as cerâmicas microtrincadas são altamente vantajosas. Sua mobilidade estrutural permite que as tensões térmicas provenientes de gradientes térmicos sejam reduzidas ao longo de sua estrutura, diminuindo drasticamente o dano causado por este fenômeno [137,139,140]. Portanto, entende-se que a engenharia de refratários flexíveis não se direciona simplesmente para uma maximização da flexibilidade, mas trata-se de uma busca constante entre o compromisso de propriedades antagônicas visando uma determinada aplicação. Dentro deste contexto, é fundamental compreender os mecanismos que levam à formação controlada de microtrincas, especialmente aqueles associados às características microestruturais dos concretos refratários.

Concretos refratários são constituídos por uma distribuição de tamanhos de partículas, na qual aquelas com tamanho superior a 200 μm formam a fração grossa (agregados) e partículas de tamanho inferior a este formam a fração fina (matriz) [74]. Nos processos de sinterização, esta estrutura é consolidada, formando ligações primárias entre as partículas. Porém, devido a cinética de sinterização, a matriz tende a passar por transformações mais severas, podendo ser compreendida como um contínuo. Já os agregados têm suas transformações mais proeminentes em sua superfície, de modo que seu interior muitas vezes se mantém inalterado, representando a inclusão de uma segunda fase discreta neste meio [3]. Assim, pode-se estudar a microestrutura de um concreto refratário a partir da interação entre esta matriz e suas inclusões.

Visto que refratários operam em condições cíclicas de temperatura, o fator expansão térmica deve ser considerado como um possível gerador de

tensões nesta estrutura. Sendo constituídos de materiais distintos, matriz e agregado podem ter coeficientes de expansão térmica diferentes e, quando submetidos a variação de temperaturas, sofrerem variações volumétricas em proporções incompatíveis [3]. Este efeito é mais pronunciado no processo de resfriamento, uma vez que tensões de tração são mais críticas para o processo de nucleação de trincas [18]. As consequências deste processo dependerão do valor da incompatibilidade entre coeficientes de expansão térmica ($\Delta\alpha$) dado pela Equação 3.1, onde α_m e α_p são os coeficientes de expansão térmica da matriz e da partícula de inclusão dentro desta respectivamente.

$$\Delta\alpha = \alpha_m - \alpha_p \quad (3.1)$$

A Figura 3.5 ilustra como este sistema matriz/agregado pode se comportar no resfriamento para diferentes valores de $\Delta\alpha$. Para um caso em que os coeficientes sejam iguais ($\Delta\alpha = 0$), tem-se que ambos, matriz e agregado, terão variações dimensionais equivalentes, não havendo geração de tensões. Em um cenário em que o coeficiente da matriz é inferior ($\Delta\alpha < 0$), no resfriamento a inclusão tenderá a se contrair mais que seu meio e dois efeitos podem ocorrer: i) um destacamento do agregado em relação à matriz caso sua interface for fraca ou ii) a formação de trincas paralelas ao contorno da inclusão pela geração de tensões de tração radiais [124,137,141]. Por fim, no caso de a matriz possuir um coeficiente de dilatação térmico maior que o do agregado ($\Delta\alpha > 0$), com a queda da temperatura do sistema, haverá uma tendência da matriz se retrair mais que o agregado, gerando tensões paralelas ao contorno e consequente trincamento radial [3]. De maneira geral este último caso é o mais vantajoso para a formação de uma estrutura microtrincada, uma vez que estas trincas radiais podem se propagar pela matriz e formar uma rede de microtrincas que irá conferir flexibilidade ao refratário [78]. Contudo, a incompatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica não é o único meio de promover o microtrincamento estrutural da estrutura dos concretos.

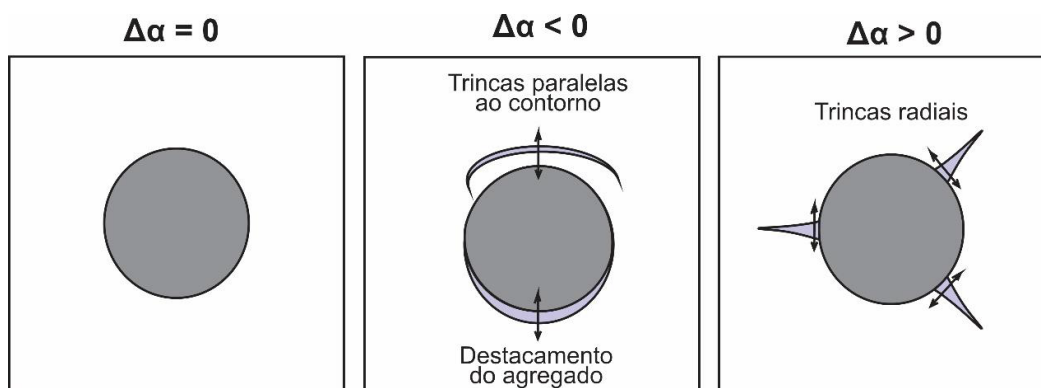


Figura 3.5: Efeito da incompatibilidade de coeficientes de dilatação térmica do agregado e da matriz quando submetidos a um resfriamento. Adaptado de [3].

De maneira geral, estruturas cristalinas cerâmicas apresentam alta complexidade, possuindo composição multicomponente, sítios intersticiais com ocupação variada e vacâncias bem distribuídas. Uma das consequências desta complexidade é um certo grau de anisotropia de coeficientes de expansão térmica para diferentes direções cristalográficas [142]. Esta incompatibilidade irá gerar tensões internas no material que, se intensificadas, podem resultar em um auto-microtrincamento [81]. As tensões geradas no interior do cristal irão crescer com o aumento do seu tamanho, visto que as compensações de deformação e tensões externas serão proporcionalmente reduzidas [3]. A partir de um certo tamanho crítico de grão, estas tensões superarão a tensão crítica de formação de trinca do material e causarão seu microtrincamento espontâneo. No entanto, para as condições de serviço usuais de materiais refratários, o auto-microtrincamento é controlado majoritariamente pelo grau de anisotropia do coeficiente de expansão térmica [143].

Diversos modelos estimam o nível de tensão interna gerado por uma variação de temperatura quando os coeficientes são distintos para cada direção cristalográfica. Um dos mais conhecidos foi estipulado por Evans (Equação 3.2), que observa as interações termomecânicas em um modelo de inclusão hexagonal e bidimensional [142]. Por meio deste, calculou-se o valor da tensão σ_{xx} em uma dada direção x a partir das propriedades do material (módulo elástico médio E e coeficiente de Poisson ν) e do grau de anisotropia dos coeficientes de expansão térmica, onde $\Delta\alpha_x$ e $\Delta\alpha_z$ são as diferenças entre

o coeficiente nas direções x e z em relação ao coeficiente médio α . Observa-se que cristais anisotrópicos submetidos a resfriamento na casa dos 1000 °C podem atingir tensões internas de tração superiores a 1000 MPa. Este fator é intensificado quando se trata de cristais de configuração não cúbica, onde a anisotropia se dá de maneira muito mais expressiva, podendo atingir diferenças na ordem de $20 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [23]. Este efeito é, na prática ainda mais crítico, visto a irregularidade dos grãos, concentradores de tensões e defeitos microestruturais.

$$\sigma_{xx} = \frac{E \Delta T}{1 - \nu^2} (\Delta\alpha_x - \nu\Delta\alpha_z) \quad (3.2)$$

Além dos processos de tenacificação que foram detalhados nas seções anteriores, resultados do microtrincamento desencadeado por oscilações térmicas, a própria formação de fases no interior da estrutura pode promover a tenacificação do material. Expansões geradas em processos de transformações de fase no interior do material podem ter diversas origens. Algumas transformações podem se dar no material quando submetido a queima ou resfriamento e, devido a variação nos parâmetros cristalográficos entre as fases inicial e final, gerar a expansão do material [3]. Uma reação conhecida por este comportamento é a transformação reversível de zircônia monoclinica \rightleftharpoons tetragonal que acompanha uma variação volumétrica em torno de $\sim 5 \%$ [144,145]. Outra origem para a expansão volumétrica de transformação de fases é quando existem diferenças microestruturais entre precursores e produtos.

Existem duas principais consequências para esta expansão localizada nas regiões de transformação. A primeira é a capacidade desta formação *in situ* de gerar tensões compressivas na estrutura. Estas tensões podem atuar como tenacificador do material, uma vez que atuam contra a abertura das trincas, gerando uma blindagem de sua propagação [91]. A outra consequência é a formação de trincas no material devido às tensões geradas descontinuamente na estrutura do material. Tais tensões associadas com regiões enfraquecidas por uma maior presença de vazios podem concentrar

tensões nas regiões de contornos de grão [14]. Estas trincas se formam de maneira paralela aos contornos de grãos e, em sistemas como os de concretos refratários com grandes inclusões, tendem a se formar nos contornos de agregados.

3.2.2 Tenacificação no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--TiO}_2$

Nesse contexto, múltiplos estudos têm se dedicado ao desenvolvimento e à análise de formulações capazes de incorporar fases que favoreçam o aumento da tenacidade do concreto refratário, sem comprometer seu desempenho termomecânico. Diversos sistemas de matérias-primas vêm sendo investigados com o objetivo de otimizar essas propriedades, sendo o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--TiO}_2$ especialmente promissor devido à presença de fases com alto potencial de tenacificação pela promoção de um microtrincamento estrutural. Como discutido anteriormente, este sistema conta com a formação de espinélio e pseudobrookita em equilíbrio com corundum quando formulados para concretos ricos em alumina com adições de titânia e magnésia. Cada uma destas fases tem potencial para contribuir com a geração de tensões no interior do material.

O espinélio se destaca inicialmente por sua formação expansiva *in situ* a partir de seus precursores. Este fenômeno ocorre nas regiões de interface e promove formação de microtrincas paralelas a estes contornos. Em concretos refratários do sistema AMT com agregados de alumina, isso fica mais evidente nos limites entre as porções fina e grosseira [50]. Nesta região ocorre interdifusão entre a alumina do agregado e a titânia e magnésia da matriz, intensificando tensões nesta região e formando longas trincas nesta interface [141]. Em algumas aplicações em que esta formação expansiva não é desejada, opta-se pela adição do espinélio pré-formado [74]. Deste modo esta fase pode contribuir com sua alta resistência à corrosão sem promover o microtrincas de transformação, sendo de grande vantagem para aplicações onde a corrosão é crítica, como a linha de escória de painéis de siderurgia [146–148]. Somado isto, o espinélio – principalmente em sua forma invertida – possui coeficiente de expansão térmica (α) ligeiramente superior que a alumina

(Tabela 3.1). Esta incompatibilidade gera tensões entre estas fases durante variações térmicas, especialmente no resfriamento, podendo contribuir para o microtrincamento estrutural do material [18,23,140,149]. Pode-se notar que a formação sólida entre os espinélios normal e invertido reduz seu α e pode atuar como um atenuador deste mecanismo [21].

Tabela 3.1: Coeficientes de expansão térmica das fases corundum e espinélio dentro do sistema AMT.

Composto	Temperatura (°C)	α ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	Ref.
Al_2O_3	100	5,6	[74]
	500	7,3 – 8,0	[74]
	1000	8,7 – 9,3	[74]
	1500	9,3 – 9,9	[74]
MgAl_2O_4	100	5,6	[74]
	20 – 520	8,1	[149]
	20 – 1020	8,8	[149]
	1550	10,3	[21]
Mg_2TiO_4	20 – 520	9,7	[149]
	20 – 1020	11,0	[149]
	1550	13,5	[21]
$0.9\text{MgAl}_2\text{O}_4 - 0.1\text{Mg}_2\text{TiO}_4$	1550	8,4	[21]
$0.92\text{MgAl}_2\text{O}_4 - 0.08\text{Mg}_2\text{TiO}_4$	1550	8,6	[21]

A contribuição da pseudobrookita no que diz respeito a seu comportamento frente a variações térmicas se mostra ainda mais pronunciada. Uma das principais características de interesse desta fase para a indústria de refratários é sua estrutura cristalina ortorrômbica [134]. Esta faz com que o material possua um alto grau de anisotropia de coeficientes de expansão térmica (Tabela 3.2), tanto em sua forma normal quanto na invertida, podendo gerar tensões internas com a variação da temperatura e resultar em um auto-microtrincamento do material [78,90]. Tal efeito é vantajoso por promover a flexibilização estrutural e aumentar a resistência ao dano por choque térmico do refratário [19,23,150]. Usualmente o titanato de alumínio (pseudobrookita invertida) é adicionado à mistura de refratários aluminosos como aditivo de

sinterização, por introduzir íons Ti^{+4} ao sistema e promover densificação do mesmo [26]. Como já discutido, os efeitos de densificação e microtrincamento são conflitantes e devem ser balanceados no processo de formulação das composições refratárias.

Tabela 3.2: Coeficientes de expansão térmica da fase pseudobrookita do sistema AMT de acordo com sua direção cristalográfica.

Composto	Temperatura (°C)	Direção cristalográfica	α ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	Ref.
Al_2TiO_5	20 – 520	a	-2,9	[134]
		b	10,3	[134]
		c	20,1	[134]
	20 – 1020	a	-3,0	[134]
		b	11,8	[134]
		c	21,8	[134]
$MgTi_2O_5$	20 – 520	a	2,3	[134]
		b	8,1	[134]
		c	13,2	[134]
	20 – 1020	a	2,3	[134]
		b	10,8	[134]
		c	15,9	[134]

3.3 Materiais e Métodos

3.3.1 Matérias-primas

Os agregados destes concretos refratários formulados foram compostos por alumina tabular (AT, $d < 6 \text{ mm}$). A fração fina de alumina incorporada é composta por alumina tabular (AT, $d < 200 \text{ }\mu\text{m}$) e aluminas reativas (AR – CL370 e CT3000SG) – todas fornecidas pela Almatiss, Alemanha. As adições de magnésia e titânia se deram respectivamente por meio de sínter de óxido de

magnésio (MgO, M30B, $d_{50} = 4.4 \mu\text{m}$, RHI Magnesita, Brasil) sinter de óxido de titânio (TiO_2 , $d_{50} = 1 \mu\text{m}$, Rutilit, Sachtleben Chemie, Alemanha). Para se manter as análises restritas apenas ao sistema AMT, foi utilizada a alumina hidratável (AH, AlphaBond 300, Almatis Alemanha) como ligante hidráulico em uma fração fixa de 5 %p. Um aditivo à base de polietileno glicol (Castament FS60, BASF, Alemanha) foi utilizado como agente dispersante na concentração de 0,2 %p. O teor de água destilada adicionada foi ajustado para cada formulação a fim de atingir uma fluidez vibrada (ASTM C 1445) de 120%.

3.3.2 Formulação dos concretos refratários

As formulações dos refratários monolíticos foram elaboradas com base na razão entre as frações finas e grosseiras detalhada anteriormente (Figura 2.10) e nas proporções entre os óxidos do sistema AMT definida via simulação termodinâmica (Tabela 2.6). Foi adotado o modelo de distribuição granulométrica de Alfred, com um coeficiente $q = 0,26$, de modo a garantir a obtenção de um concreto vibrado com adequada compactação. O refinamento da curva de empacotamento foi realizado por meio do software EMMA (Elkem, Noruega), permitindo a otimização da distribuição das partículas para melhorar a densificação da matriz, além de favorecer as propriedades reológicas e o desempenho mecânico do material. As composições detalhadas dessas formulações estão apresentadas na Tabela 3.3 e cada uma delas foi nomeada de acordo com sua respectiva proporção entre magnésia (M) e titânia (T) adicionadas. Para ajustar o teor de alumina, aos valores determinados via simulação foi variada a adição de CT3000SG, visto sua maior proximidade de distribuição de tamanho de partícula às fontes de MgO e TiO_2 aplicados neste trabalho (Figura 3.6).

Tabela 3.3: Composições das formulações dos refratários estudados em porcentagem em peso.

Matéria-prima	0M-100T	10M-90T	20M-80M	30M-70T	40M-60T	50M-50T	60M-40T	70M-30T	80M-20T	90M-10T	100M-0T
AT (D<6mm)	62,7	62,7	62,7	62,7	62,7	62,7	62,7	62,7	62,7	62,7	62,7
AT (D<200 μ m)	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
AR	3,1	2,2	3,6	4,6	5,5	6,1	6,7	7,2	7,5	7,9	8,1
AH	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
MgO	0,0	1,0	1,7	2,3	2,7	3,1	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2
TiO ₂	9,2	9,1	7,0	5,4	4,1	3,1	2,2	1,5	1,0	0,4	0,0

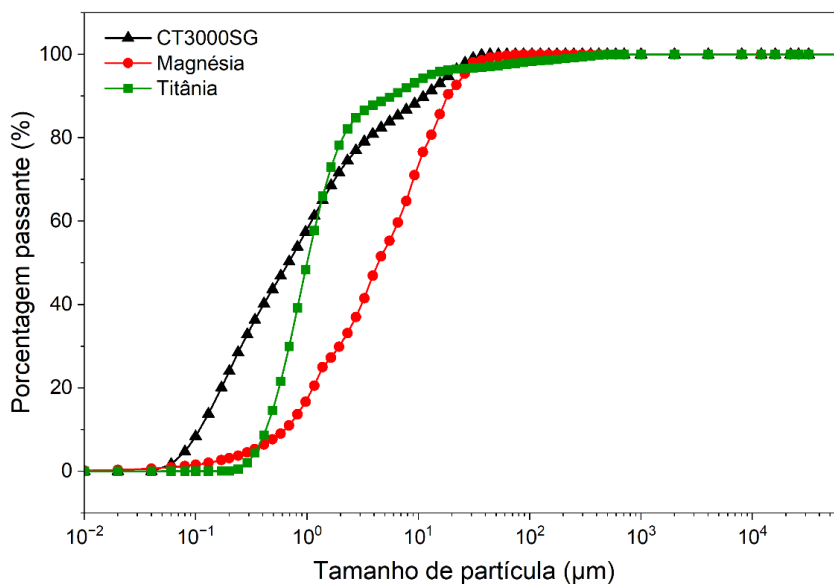


Figura 3.6: Distribuição do tamanho de partículas das matérias-primas selecionadas para ajustar os teores de óxidos das composições.

3.3.3 Processamento dos corpos-de-prova

As amostras de concreto foram processadas em reômetro planetário sendo misturada inicialmente a fração seca e posteriormente adicionada gradualmente a água destilada de acordo com as características reológicas de cada composição. A mistura obtida foi vertida em dois tipos de moldes: i) barras prismáticas (150 x 25 x 25 mm³) e ii) cilindros (50 Ømm x 50 mm) com furo transpassante (12 Ømm). As amostras foram conformadas em mesa vibratória a uma frequência de vibração de 40 Hz por 2 minutos e posteriormente colocadas em câmara climática (50 °C e 80% de umidade relativa) para curar por 24 horas. Em seguida estas foram secas em estufa a 110 °C por 24 h e calcinadas (2°C/min, patamar de 600 °C / 2 h). Por fim, com exceção às amostras cilíndricas, todas foram queimadas (2 °C/min, patamar de 1500 °C / 5 h).

3.3.4 Caracterização físico-mecânica

Para avaliar a estabilidade dimensional dos concretos refratários após a sinterização, as dimensões das amostras prismáticas foram medidas em triplicata antes e após a queima, utilizando um paquímetro. A variação linear dimensional (VLD) foi determinada conforme a norma ASTM C113-14 (2019), aplicando a Equação 3.3, onde l_0 e l_f correspondem aos comprimentos das amostras antes e após o tratamento térmico, respectivamente.

$$VLD = \frac{l_f - l_0}{l_0} * 100 [\%] \quad (3.3)$$

A fim de avaliar a resistência mecânica das formulações propostas, foi realizado o ensaio de flexão em 3 pontos conforme a norma ASTM C133, por meio de uma máquina de ensaios universal (MTS Systems Corp., modelo 810, EUA). O módulo de ruptura a frio (CMOR) foi determinado pela aplicação da Equação 3.4, onde F é a carga máxima suportada pelo corpo de prova, em kgf, L representa a distância entre os apoios (0,127 m, conforme as condições indicadas na norma), e h e w são, respectivamente, a altura e a largura da

seção transversal do corpo de prova medidas em triplicata com um paquímetro, em m.

$$CMOR = \frac{3FL}{2hw^2} * 9,807 \text{ [Pa]} \quad (3.4)$$

Foram medidas as massas seca (m_s), úmida (m_u) e imersa (m_i) dos corpos de prova segundo o princípio do empuxo de Arquimedes e utilizando água como fluido de imersão (ASTM C830). Para saturação das amostras com o fluido, a imersão se dará dentro de uma câmara de vácuo a 600 mmHg por um período de 2 h. Assim, calculou-se a porosidade aparente (P_a) e densidade aparente (ρ_a) a partir das Equações 3.5 e 3.6, respectivamente.

$$P_a = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} * 100 \text{ [%]} \quad (3.5)$$

$$\rho_a = \frac{m_s}{m_u - m_i} \text{ [g/cm}^3\text{]} \quad (3.6)$$

3.3.5 Caracterização termomecânica

Visando compreender como diferentes proporções entre os constituintes do sistema AMT (Al_2O_3 , MgO e TiO_2) e as respectivas formações de fases *in situ* afetam o comportamento dilatométrico durante a sinterização, foram realizados testes de sinterabilidade assistida. Utilizou-se o equipamento RUL/CIC 421 (Netzsch, Alemanha) sem a aplicação de cargas mecânicas significativas (0,02 MPa), de modo que este registre as variações dimensionais das amostras ao longo do aquecimento (2 °C/min) e do patamar (1500 °C por 5 h). Para tal, foram utilizadas as amostras cilíndricas calcinadas previamente descritas. Por meio deste ensaio, foi observada a dilatometria do processo de sinterização e os dados obtidos foram plotados em relação a temperatura ou tempo de patamar, podendo ser detectadas expansões térmicas no aquecimento e densificação, e por meio de sua derivada é possível notar

formações de fase líquida e transformações de fases expansivas por meio do comportamento de deflexões de dilatação ou retração para cada temperatura.

O módulo elástico (E) *in situ* foi determinado por meio de ensaios realizados em barras prismáticas calcinadas (600 °C/5 h) e queimadas (1500 °C/5 h) correspondentes às formulações de concreto previamente descritas. Essas amostras foram aquecidas em um forno até 1400 °C, seguindo uma curva térmica com taxa de aquecimento e resfriamento de 2 °C/min. Durante o ensaio, as barras foram bi apoiadas em um dispositivo específico para medição dos módulos elásticos flexural e torcional *in situ*, utilizando o método de ressonância por varredura de frequências (ScanElastic 02, ATCP, São Carlos, Brasil), conforme a norma ASTM E1875. Os resultados foram analisados e representados graficamente, mostrando a variação do módulo elástico flexural em função da temperatura. Essa abordagem permite identificar fenômenos como a formação de fase líquida ou microtrincamento das amostras, evidenciados por uma queda no valor de rigidez, bem como processos de sinterização e desenvolvimento de novas fases, caracterizados pelo aumento contínuo deste parâmetro.

No que diz respeito a concretos flexíveis, existe um padrão de comportamento esperado para amostras microtrincadas submetidas a este teste [151,152]. A Figura 3.7 ilustra tal comportamento de formação de uma histerese que se define por quatro etapas distintas:

- I. Queda de E no aquecimento: o aumento da temperatura causa uma redução da rigidez do material devido ao aumento das distâncias interatômicas causado pelas maiores amplitudes de vibrações atômicas;
- II. Aumento de E a alta temperatura: com a expansão térmica gerada no aquecimento tem-se o fechamento das microtrincas pré-existente e sinterização adicional, elevando a rigidez do sistema;
- III. Retorno de E por uma rota distinta: a formação de novas ligações a altas temperaturas faz com que a variação na rigidez ocorra a um patamar mais elevado que o observado inicialmente;

- IV. Queda de E no resfriamento: a incompatibilidade de coeficiente de expansão térmica entre as fases presentes causa tensões de contração no resfriamento e gera novas microtrincas no concreto e reduz sua rigidez.

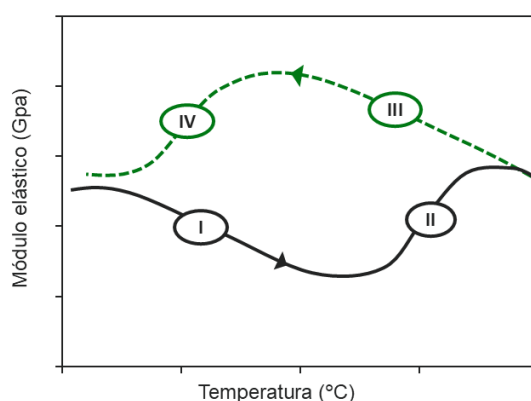


Figura 3.7: Histerese esperada no ensaio de módulo elástico *in situ* para concretos refratários microtrincados. As curvas contínua e tracejada indicam as etapas de aquecimento e resfriamento, respectivamente.

A avaliação dos danos provocados pelo choque térmico foi conduzida por meio do ensaio de fadiga térmica, no qual as amostras prismáticas foram submetidas a sucessivos ciclos de aquecimento e resfriamento abruptos – gradiente de 1000 °C – simulando as condições extremas às quais os materiais refratários estão sujeitos em aplicações industriais. A degradação estrutural resultante da fadiga térmica foi monitorada a partir da evolução do módulo elástico das amostras ao longo dos ciclos térmicos. Foi utilizado o equipamento Sonelastic (ATCP, Brasil), que opera conforme os princípios estabelecidos na norma ASTM C 1198, fazendo aferições a cada dois ciclos. Com essa abordagem, foi possível correlacionar a resistência das amostras à fadiga térmica com as propriedades de flexibilização dos diferentes sistemas avaliados de acordo com sua composição e microestrutura. O comportamento esperado é que materiais com maior flexibilidade apresentem melhor desempenho neste ensaio, minimizando a nucleação e propagação de trincas e, conseqüentemente, retendo uma porção maior do módulo elástico ao longo dos ciclos.

3.3.6 Caracterização da estrutura de poros e trincas

A fim de melhor compreender a estrutura de vazios, foi extraída uma pequena amostra destes concretos e executada a análise de porosimetria de intrusão de mercúrio (Hg) com auxílio de um porosímetro (Aminco, modelo 5-7118, USA) de capacidade de 0–5000 Psi. A partir das medidas de pressão absolutas (P_{abs}) aplicou-se a equação de Washburn (Equação 3.7) para definir a distribuição do tamanho de poro (d) de cada amostra de acordo com a norma ASTM D4404-18. Para tal cálculo foram assumidos valores de ângulo de molhamento (θ) de 140° e uma tensão superficial do Hg (γ) de 480 mN/m. A densidade real (ρ_r) foi definida aplicando a técnica de picnometria de hélio das amostras cominuídas. Foi utilizado um picnômetro (Micromeritics, modelo AccuPyc 1330, USA) para realizar cinco medidas para cada composição, sendo calculada a média destes valores. A porosidade total (P_t) foi definida utilizando a relação entre as densidades real (ρ_r) e aparente (ρ_a) das amostras (Equação 3.8). Estes ensaios foram executados com amostras antes e depois dos 10 ciclos de aquecimento e resfriamento térmicos para avaliar a influência desta fadiga térmica no desenvolvimento de uma rede de trincas após a exposição a estas condições críticas.

$$d = - \frac{4\gamma(\cos\theta)}{P_{abs}} [\mu m] \quad (3.7)$$

$$P_t = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_r}\right) * 100 [\%] \quad (3.8)$$

3.3.7 Caracterização mineralógica e microestrutural

Para monitorar as alterações mineralógicas das amostras após tratamento térmico, os corpos de prova foram cominuídos em um moinho de alta energia (AMEF Ltda., modelo AMP1-M, Brasil) até atingirem uma granulometria inferior a $44 \mu m$. O pó resultante foi preparado para viabilizar a análise por difração de raios X, que foi realizada com um difratômetro D8 Advance ECO (Bruker, EUA) com radiação $K\alpha Cu$ operando à 25 mA e 40 kV. Foi analisada, para cada amostra, uma faixa de 2θ de 5 a 90° em 20 minutos

de varredura utilizando um passo de $0,02^\circ$. Os difratogramas obtidos foram comparados com padrões de difração de pós disponíveis na base de dados do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD), permitindo a identificação das fases cristalinas presentes por meio do software Crystallographica-Search Match (versão 2.1.1.1, Oxford Cryosystems, Reino Unido). Com as fases minerais identificadas foi utilizado o software TOPAS (Bruker, EUA) para quantificá-las através do método de Rietveld.

Para a caracterização da microestrutura dos concretos após o tratamento térmico, as amostras foram embutidas em resina polimérica (poliéster insaturado e catalisador MEK, Carplast, Brasil) em uma câmara de vácuo a 600 mmHg para permitir a impregnação da amostra. A fim de obter uma superfície homogênea e livre de irregularidades, as amostras foram preparadas por meio de lixamento – utilizando lixas abrasivas de P600 a P1500 (ISO 6344) – e polimento com pasta diamantada com granulometria de $15\ \mu\text{m}$ (DP-Spray HQ, Struers, França). Para evitar problemas de carregamento, foi feito o recobrimento das amostras com ouro (Balzers SCD 004, Bal-Tec, Suíça). Após a conclusão desse processo de preparação, as amostras foram examinadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV, XL-30 FEG, Philips, Amsterdã, Holanda). Foram coletadas micrografias de elétrons retro espalhados (BSE) para observar o contraste químico das amostras e sua morfologia. Além da análise, foram utilizados detectores de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) acoplados ao MEV, permitindo a obtenção de informações detalhadas sobre a composição química elementar das amostras. Foram feitas leituras pontuais e mapeamento de regiões determinadas, identificando a presença de alumínio, magnésio, titânio, sódio e oxigênio.

3.4 Resultados e Discussão

3.4.1 Parte 1 – Refratários flexíveis a partir do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$

Inicialmente, com o objetivo de fazer uma varredura ampla deste sistema ternário, foram selecionadas cinco composições dentre as determinadas na Tabela 3.3 (100M-0T, 80M-20T, 50M-50T, 20M-80T e 0M-100T). Deste modo seriam avaliadas condições desde um concreto puramente alumina-magnésia,

de propriedades conhecidas na literatura, até a situação de um concreto rico em alumina com adições de titânia. Estabelecendo um entendimento sobre tendências associadas à presença de magnésia e titânia neste sistema, pode-se, posteriormente, realizar análises com composições mais refinadas. As proporções entre os óxidos do sistema AMT presente na fração fina das composições escolhidas foi destacada no diagrama ternário (Figura 3.8).

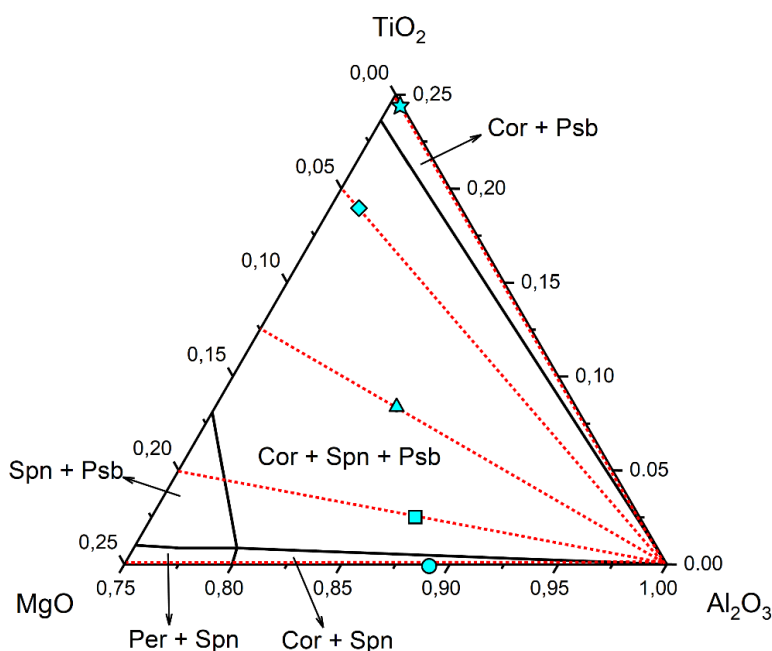


Figura 3.8: Diagrama ternário do sistema AMT evidenciando a proporção entre MgO e TiO₂ (linhas vermelhas tracejadas) de cada formulação. As proporções aqui indicadas referem-se estritamente à fração fina do concreto. ● = 100M-0T; ■ = 80M-20T; ▲ = 50M-50T; ◆ = 20M-80T; ★ = 0M-100T.

Análises qualitativas e quantitativas de fases, realizadas por DRX e refinamento de Rietveld (Figura 3.9 e Tabela 3.4, respectivamente), indicaram alguns desvios em relação aos cálculos termodinâmicos iniciais (Tabela 2.7). Em todas as composições, notou-se a presença de uma ou mais fases contendo sódio ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{MgO}\cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{TiO}_2$) distintas daquela prevista via simulação ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3$). Essa diferença, como detalhado no capítulo anterior, ocorre principalmente devido à descrição termodinâmica desta fase na base de dados utilizada. Observando inicialmente a composição sem adição de titânia (100M-0T), é possível notar uma boa

aproximação dos valores obtidos experimentalmente com aqueles calculados via simulação termodinâmica. Considerando a equivalência entre as fases $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O}\cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3$, tem-se que os desvios são inferiores a 3 %p para todas as fases. Ainda assim, é válido destacar que o teor de espinélio (MgAl_2O_4) formado *in situ* nesta composição foi inferior aos 21 %p esperado. Este fator pode trazer consequências ao processo de tenacificação e resistência à corrosão destas amostras [74].

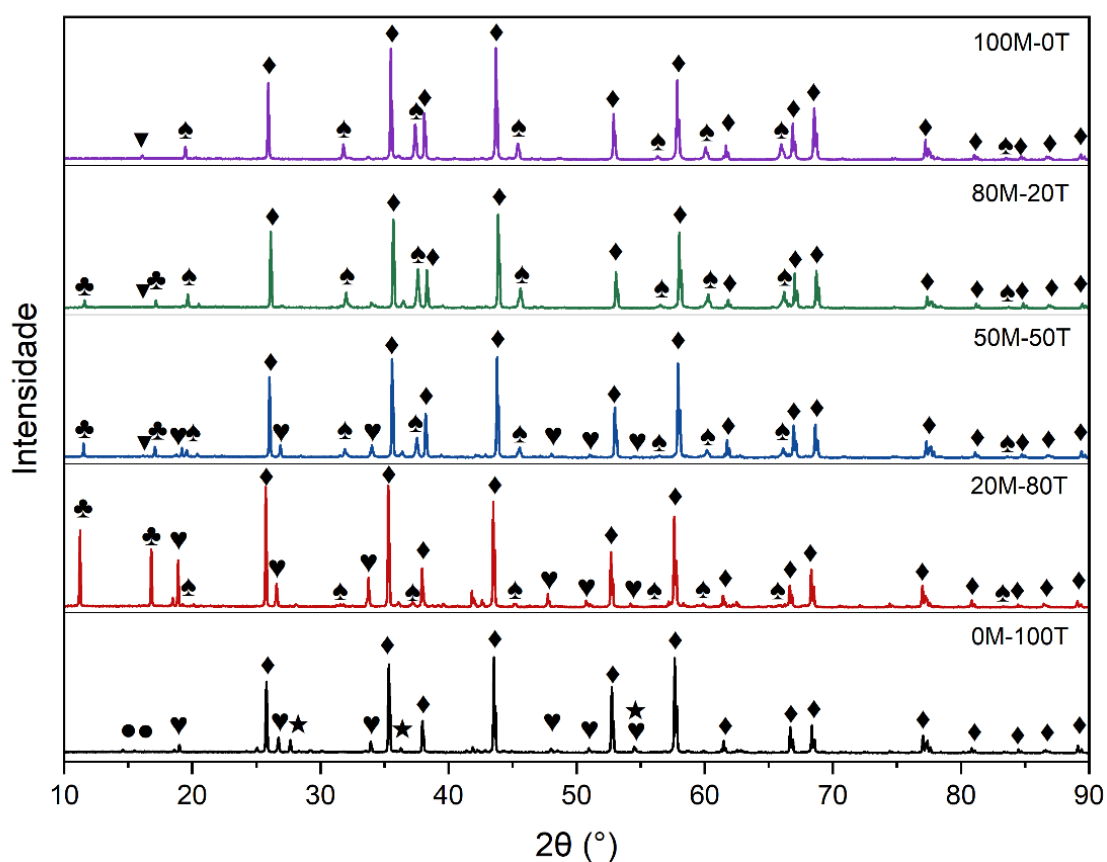


Figura 3.9: Difractogramas das amostras de concreto refratário queimadas a 1500 °C/5 h. \blacklozenge = Al_2O_3 ; \spadesuit = MgAl_2O_4 ; \star = TiO_2 ; \heartsuit = Al_2TiO_5 ; \clubsuit = $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{MgO}\cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3$; \blacktriangledown = $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$; \bullet = $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{TiO}_2$.

Tabela 3.4: Composição quantitativa de fases em massa obtidas pelo refinamento de Rietveld dos padrões de difração de raios X.

Fase	100M-0T	80M-20T	50M-50T	20M-80T	0M-100T
Al_2O_3	79,7	70,9	76,7	79,4	80,8
MgAl_2O_4	18,6	23,3	11,9	3,3	-
Al_2TiO_5	-	-	7,6	14,7	11,2
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{MgO}\cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3$	-	3,7	2,9	2,4	-
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	1,7	2,1	0,9	0,2	-
$\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{TiO}_2$	-	-	-	-	4,2
TiO_2	-	-	-	-	3,8

Já na amostra sem adição de magnésia (0M-100T) os desvios se dão de forma mais expressiva. O que se têm são teores excessivos das fases corundum (Al_2O_3) e rutila (TiO_2), mostrando que parte das matérias-primas adicionadas se mantiveram não reagidas mesmo após a queima a $1500\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ h}$. Nota-se que o óxido de sódio e parte do óxido de titânio são consumidos para a formação de freudenbergita ($\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{TiO}_2$), reduzindo a disponibilidade de titânia para a formação das fases previstas. Esta baixa reatividade pode, de modo geral, indicar uma sinterização limitada e menor consolidação da microestrutura [3]. Adicionalmente, a formação desta fase tende a promover a sinterização via fase líquida a temperaturas abaixo de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ e dificultar as transformações ativadas por Ti^{+4} [153,154]. As consequências imediatas destes fenômenos – menor disponibilidade de titânia livre para reagir e redução da atuação dos íons titânio na sinterização – é a deficiência de pseudobrookita (Al_2TiO_5) formada nesta composição em comparação ao calculado via termodinâmica computacional.

Para as composições intermediárias em que se tem os três óxidos do sistema AMT presentes, passa-se a observar comportamentos distintos daqueles referentes aos binários isolados. Para a composição mineralógica de 80M-20T os principais pontos de discrepância dos resultados experimentais em relação à simulação são o maior teor de aluminas secundárias – aqui identificadas como $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ (β -alumina) e $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{MgO}\cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3$ (β''' -

alumina) – e conseqüente redução no teor de corundum (Al_2O_3) e a ausência da fase pseudobrookita. Pode-se esperar que a titânia nesta composição tenha permanecido em solução sólida com as fases corundum e espinélio. Com o aumento do teor de titânia nas demais composições intermediárias (50M-50T e 20M-80T) é possível notar três tendências principais no concreto refratário: i) o maior teor de Al_2O_3 retido após a queima e a conseqüente diminuição do teor total das fases tenacificantes, se distanciando progressivamente dos 21 %p almejados, ii) um maior teor de pseudobrookita em comparação aos valores esperados, resultando em um efeito reduzido do espinélio nas propriedades finais do material e iii) o redução dos teores de β -alumina e β'' -alumina. Observa-se, portanto, que a presença de íons titânio nas amostras tende a intensificar a formação da pseudobrookita e inibir reatividade MgO para a geração de espinélio quando queimadas a 1500 °C/5 h. Vale ressaltar que a descrição termodinâmica do sistema AMT ainda está em debate pela comunidade científica, e tais desvios podem surgir de pequenas imprecisões ainda não abordadas [25,75,76].

Analisando o comportamento dessas composições durante a etapa de sinterização (Figura 3.10), a composição 100M-0T inicia seu processo de densificação a 1100 °C. No entanto, a formação expansiva do espinélio via mecanismo de Wagner [155] – potencializada pelos poros gerados pelo efeito Kirkendall [77] – causou uma deflexão na curva dL/L_0 , resultando em uma expansão volumétrica máxima na temperatura de sinterização (1500 °C) e no tempo de patamar (5 h). Para as composições intermediárias a presença de titânia promoveu maior densificação na sinterização, contrabalançando a expansão causada pela formação *in situ* de espinélio. Em todos os seus perfis de dL/L_0 , pôde-se observar uma retração iniciando a 1300 °C, proporcional ao teor de titânia. O aumento do conteúdo de íons Ti^{4+} na solução sólida de espinélio pode induzir distorções na rede cristalina e gerar lacunas de oxigênio devido a diferenças de raios iônicos e neutralidade elétrica local, respectivamente [19]. Ambos os fenômenos resultam em maior difusão atômica, aumentando a sinterabilidade.

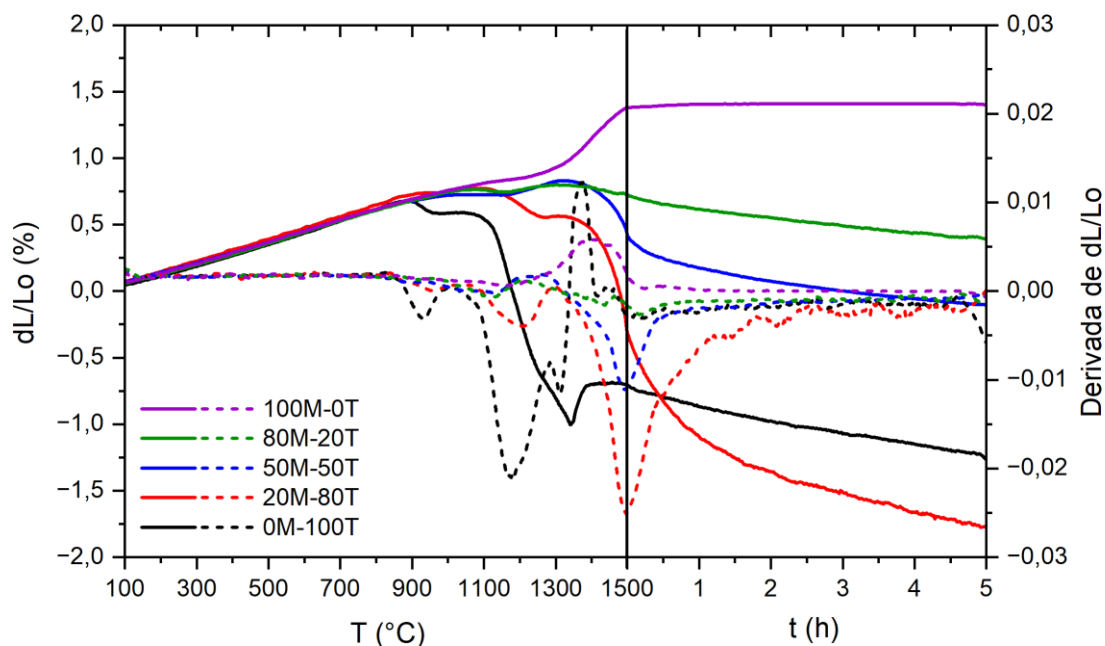


Figura 3.10: Resultados de sinterabilidade assistida das amostras calcinadas (600 °C/5 h). As linhas contínuas indicam os dados de deformação enquanto as linhas tracejadas indicam as derivadas destes perfis de deformação.

Inversamente, a composição 0M-100T exibe uma retração próxima a 930 °C, podendo ser atribuída à formação de fase líquida induzida pela presença da fase $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{TiO}_2$ pontuada anteriormente, resultando maior difusão e aumento da sinterabilidade – a qual se intensificou notavelmente acima de 1100 °C. Por volta de 1350 °C, observou-se uma expansão considerável, relacionada à formação de pseudobrookita na matriz refratária [26,81]. Manter a temperatura a 1500 °C por 5 horas evidencia que o processo de sinterização continuou no sistema, resultando em retração adicional, todavia de maneira atenuada em relação à composição 20M-80T, o que pode ser explicado pela menor ativação do mecanismo de sinterização pela difusão dos íons Ti^{+4} .

Tendo avaliado a mineralogia e mudanças dimensionais no processo de queima, as propriedades físicas e mecânicas após a sinterização a 1500 °C por 5 h foram avaliadas e estão apresentadas na Figura 3.11. A variação linear dimensional e a porosidade aparente (Figura 3.11a) seguiram as tendências apontadas pela sinterabilidade assistida. Ademais, essas propriedades

afetaram significativamente a resistência à flexão (Figura 3.11b). Composições com alto teor de titânia (0M-100T e 20M-80T) sofreram danos severos devido ao trincamento excessivo de sua microestrutura, resultando em baixos valores de resistência à flexão (~ 3 MPa). Essas perdas de resistência mecânica estão associadas à geração de tensões excessivas na estrutura devido a dois fatores principais: i) formação expansiva *in situ* de espinélio e pseudobrookita e ii) alta anisotropia do coeficiente de expansão térmica resultante da estrutura ortorrômbica da pseudobrookita – fase com maior presença nas composições com maior adição de TiO₂. Devido ao desempenho mecânico muito inferior das composições 0M-100T e 20M-80T, fazendo sua aplicação inviável em condições reais de serviço, elas não foram selecionadas para as análises complementares.

Por outro lado, as formulações 50M-50T e 80M-20T acomodaram melhor essas tensões, levando a uma estrutura mais coesa com menor porosidade e resistência superior, produzindo valores médios de módulo de ruptura (CMOR) de 20 e 31 MPa, respectivamente. Yuan *et al.* [24] apontam em seu estudo que a adição de titânia em refratários de magnésia-alumina resulta em preenchimento de poros e ponteamto viscoso durante a queima, contribuindo para o comportamento físico-mecânico observado nestas composições. Finalmente, a composição 100M-0T se mostra como a única com expansão residual após queima a 1500 °C por 5 h, o que é esperado devido à formação expansiva de MgAl₂O₄. Apesar de não estar submetida danos gerados pela presença da pseudobrookita e conseguir manter uma coesão microestrutural, tal formação de espinélio também pode gerar tensões pela expansão volumétrica e poros devido ao efeito Kirkendall, afetando a integridade mecânica. Adicionalmente, esta composição não teve uma densificação tão efetiva na sinterização devido à ausência da titânia. O somatório destes fatores resultou em uma menor resistência à flexão em comparação com a 80M-20T.

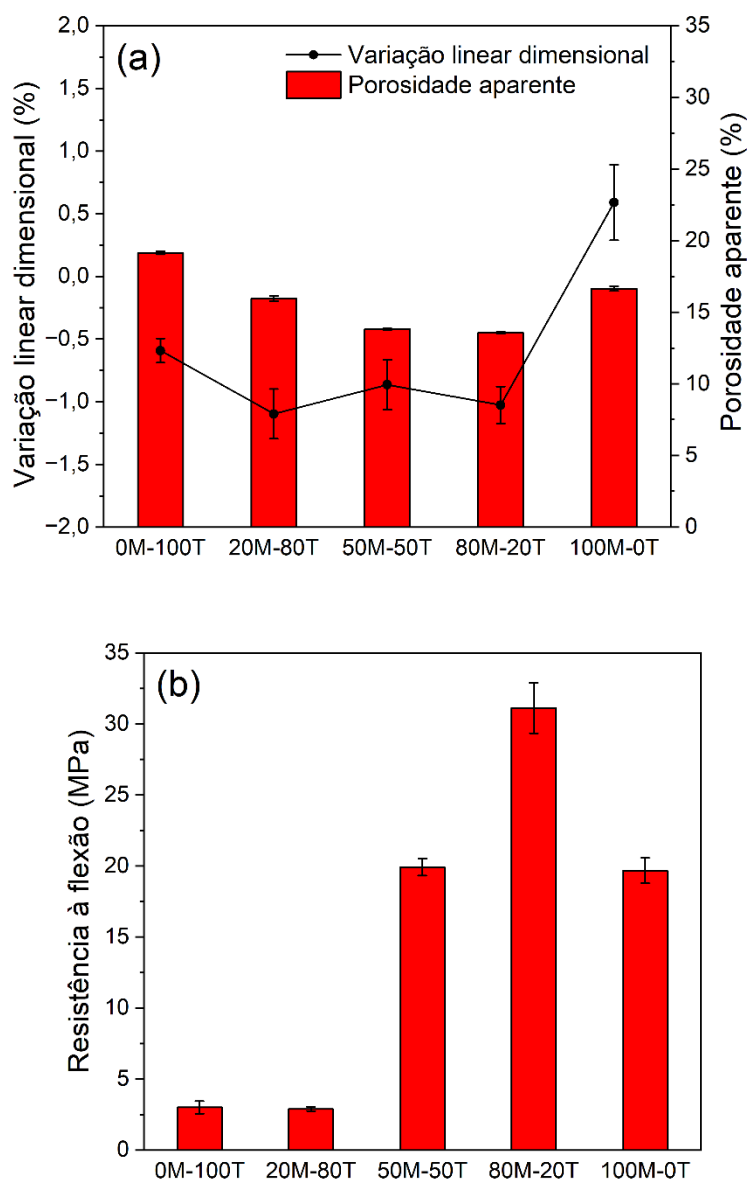


Figura 3.11: Propriedades físico-mecânicas. a) Variação linear dimensional e porosidade aparente e b) resistência à flexão das amostras queimadas a 1500 °C por 5 h.

O microtrincamento devido à incompatibilidade de expansão térmica entre as fases formadas foi avaliado medindo-se o módulo de elasticidade (E) a quente das amostras pré-queimadas para buscar a histerese mecânica. É notável pela Figura 3.12 que a composição 80M-20T, apesar de seu alto teor de espinélio formado *in situ*, não evidenciou uma histerese mecânica clara, atingindo altos valores de rigidez. De acordo com Zhao *et al.* [21] o aumento do

teor de Mg_2TiO_4 em até 1 %p em solução sólida na fase espinélio pode reduzir significativamente o seu coeficiente de expansão térmica, atenuando a incompatibilidade de retração entre esta fase e a alumina. Soma-se a este efeito a não formação de pseudobrookita, não havendo, assim, a sua contribuição para a tenacificação por meio do seu auto-trincamento devido a anisotropia cristalina. Os resultados da composição 100M-0T também não indicaram a presença de microtrincamento e ainda resultaram em menores valores de E em comparação à 80M-20T devido a sua maior porosidade aparente.

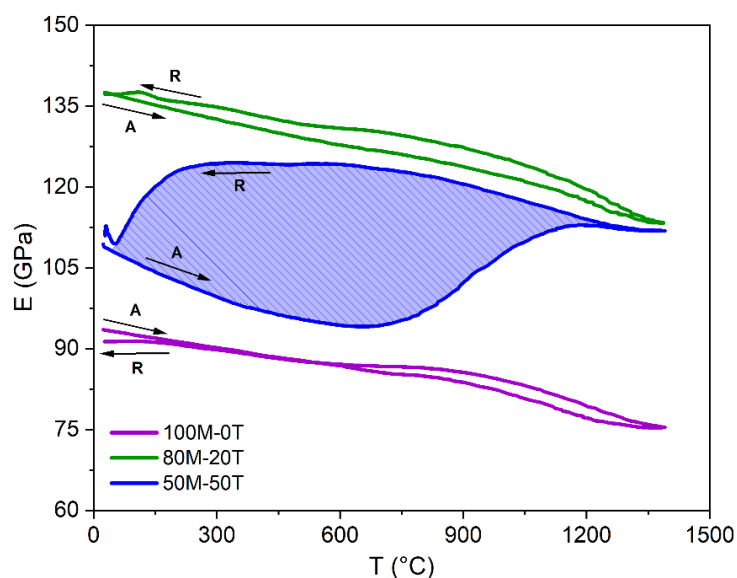


Figura 3.12: Resultados de módulo elástico *in situ* medidos até 1400 °C das amostras queimadas a 1500 °C/5 h. A e R referem-se respectivamente, neste gráfico, às etapas de aquecimento e resfriamento, executadas a uma taxa de 2 °C/min.

A composição 50M-50T mostrou um comportamento completamente distinto. No estágio inicial de aquecimento, seu módulo elástico diminuiu, conforme esperado para um concreto refratário devido à perda de rigidez com a temperatura [129]. Contudo, um aumento notável nesta propriedade foi detectado a ~ 700 °C, indicando o fechamento das microtrincas geradas durante o resfriamento inicial após a sinterização. Na etapa de resfriamento o material foi capaz de manter o módulo elástico elevado atingido ao fim do

aquecimento (112 GPa), comportamento associado às novas ligações via ponteamento viscoso a alta temperatura [24]. Este valor seguiu aumentando gradativamente e, em torno de 250 °C, sofreu uma queda até o final do resfriamento, indicando a formação de novas microtrincas associadas às tensões geradas pela incompatibilidade entre coeficientes de expansão térmica tanto entre fases quanto internamente devido a anisotropia. Portanto, dentre as composições analisadas na Figura 3.12, foi confirmado que a 50M-50T foi a mais efetiva em induzir o microtrincamento estrutural, exibindo uma clara histerese mecânica, como destacado pela região hachurada.

Aumentar, pois, a flexibilidade via microtrincamento estrutural se mostrou possível para pelo menos uma das composições associadas ao sistema AMT. Etapas posteriores devem estudar o balanço otimizado entre estes óxidos para maximizar tanto esta propriedade quanto a integridade mecânica destes materiais. Além da formação de microtrincas, o objetivo prático deste estudo é formular concretos refratários com alta resistência ao dano por choque térmico, visto que uma alta flexibilidade permite o alívio de tensões sem perdas mecânicas. Deste modo, amostras das composições 50M-50T, 80M-20T e 100M-0T tiveram seu módulo elástico a frio aferido antes e após subsequentes pares de ciclos térmicos ($\Delta T = 1000$ °C). Os resultados obtidos – valores de E absolutos e retidos expressos na Figura 3.13a e na Figura 3.13b, respectivamente – confirmam as análises advindas do módulo elástico a quente. Apesar das amostras 100M-0T mostrarem resistência ao dano por choque térmico satisfatória, retendo 87,4 % do valor inicial de E após 10 ciclos, a composição 80M-20T foi mais eficiente em conter tal dano, conservando 90,2 % do módulo elástico ao final dos ciclos. Tal resultado mostra que, mesmo sem haver a formação de pseudobrookita, a adição de titânia é capaz de melhorar o desempenho do concreto frente a este dano, podendo ser resultado do menor coeficiente de expansão térmica do espinélio complexo – solução sólida entre as formas normal ($MgAl_2O_4$) e invertida (Mg_2TiO_4) – em comparação com o espinélio de alumina-magnésia previamente mencionado. Já para as amostras 50M-50T, é possível observar que o microtrincamento atestado pelo ensaio de E *in situ* levou a uma

significativa resistência ao dano por choque térmico, com estas sendo capazes de reter 94,3 % de seu módulo elástico inicial.

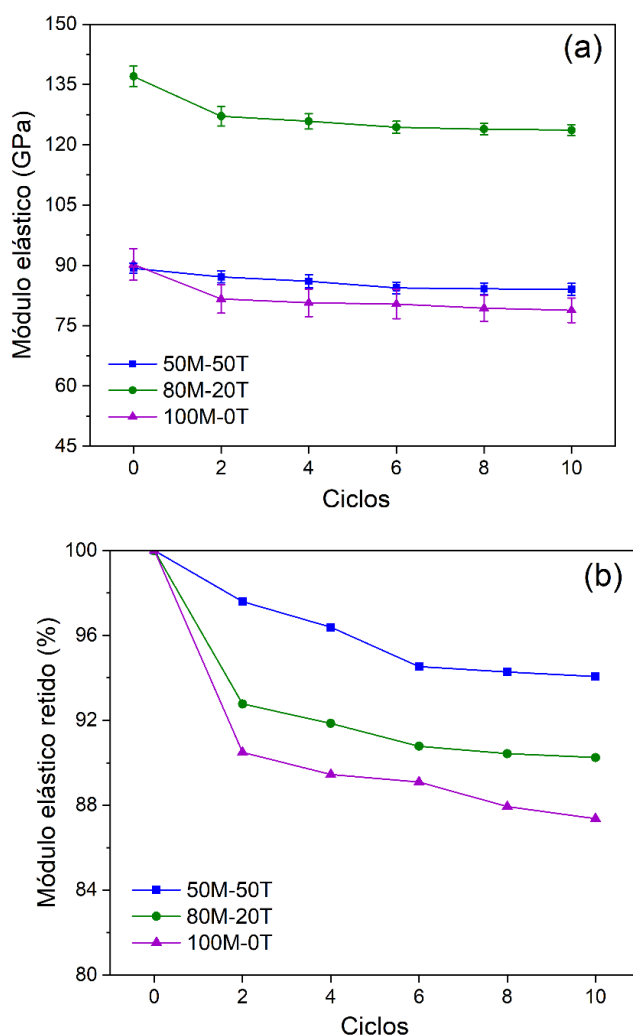


Figura 3.13: Ensaio de fadiga térmica sob 10 ciclos de $\Delta T = 1000$ °C. a) Valores absolutos de E medidos a cada 2 ciclos. b) Valores de E retido ao longo dos ciclos.

Por fim, a microestrutura destas três composições foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de elétrons retroespalhados da composição 50M-50T (Figura 3.14a) evidencia o microtrincamento sofrido durante o processo de resfriamento – indicado pelas setas vermelhas – com geometria de zigzague característica do processo de retração diferencial devido às incompatibilidades entre coeficientes de expansão térmica [78]. Somado a isto, trincas largas – destacadas pelas setas

ciano – podem ser observadas nas regiões de interface entre a matriz e os agregados, geradas por tensões advindas da formação expansiva das fases espinélio e pseudobrookita [77,78]. Uma alta densidade de poros é notável no interior dos agregados dessa composição, muito acima do esperado para alumina tabular. Esta porosidade pode estar associada a dificuldades no processo de preparação da amostra para análise de MEV.

A micrografia da composição 80M-20T (Figura 3.14b) mostra que a densidade de trincas na estrutura foi significativamente menor que aquela observada na anterior, concordando com os resultados previamente discutidos. A menor porosidade vista tanto na matriz quanto no agregado contribui para o maior módulo elástico desta composição em comparação às demais. Além disso é possível notar uma região mais clara nas margens dos agregados (linhas brancas tracejadas), indicando uma frente de difusão de MgO e TiO₂ e formação de espinélio via mecanismo de Wagner. Analisando a microestrutura da amostra de 100M-0T (Figura 3.14c), observa-se que o microtrincamento se faz presente, mas de forma muito menos pronunciada em comparação com 50M-50T. Os agregados se mantêm densos, com menor evidência de difusão de óxidos e algumas trincas em seu contorno, resultadas do processo de espinelização.

Analizando a microestrutura da composição 50M-50T em maior magnificação (Figura 3.14d) pode-se notar alguns pontos brancos. Sabe-se que em uma microscopia de elétrons retroespalhados a variação do tom de cinza indica contraste químico entre diferentes regiões, sendo elementos de maior peso atômico aqueles que exibem tons mais claros. Portanto, dentro da composição estudada neste trabalho, pode-se assumir que tais pontos brancos estão associados a regiões com maior concentração de titânio, mostrando uma formação homogênea da fase pseudobrookita ao longo da matriz, favorecendo o microtrincamento causado pela anisotropia de expansão térmica de sua estrutura cristalina ortorrômbica. Aumentando a magnificação na amostra de 80M-20T (Figura 3.14e), fica evidente que tais pontos brancos associados com concentrações de íons Ti na matriz são consideravelmente menos visíveis – o que vai de acordo com a quantificação de fases detalhada na Tabela 3.4 – e

mostra que estes íons de titânio foram incorporados em solução sólida no espinélio ao invés de formar pseudobrookita.

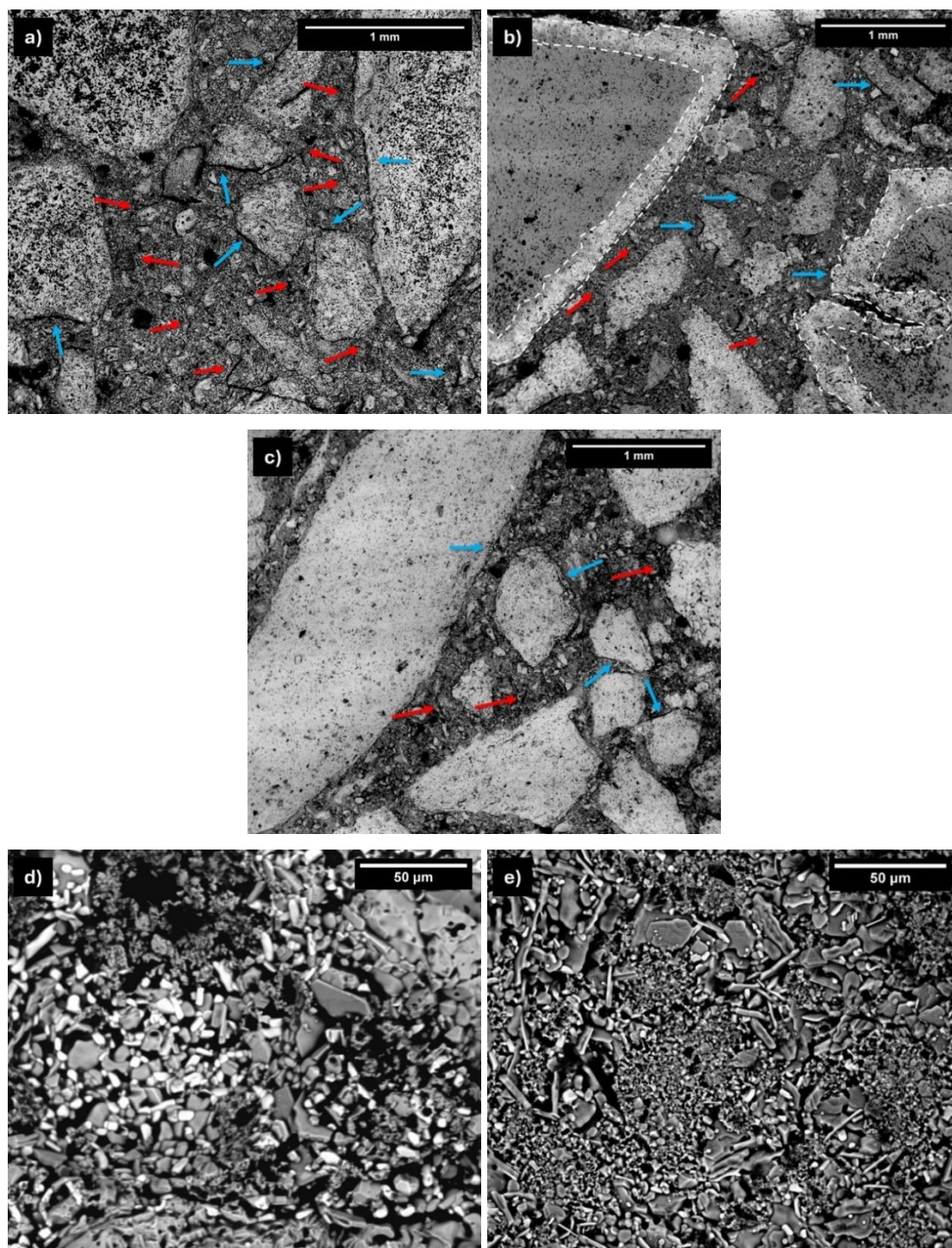


Figura 3.14: Microestruturas avaliadas via microscopia de elétrons retroespalhados para as composições 50M-50T (a e d), 80M-20T (b e e) e 100M-0T (c).

Observando as tendências de formação de microtrincas nestes materiais, é possível afirmar que um maior teor de TiO_2 é capaz de gerar mais microtrincas pela presença das fases espinélio e pseudobrookita formados *in situ*. Todavia, acima de certa quantidade, este microtrincamento se torna excessivo, levando a perda de coesão estrutural e expressiva perda de resistência mecânica, como foi notado nas composições 20M-80T e 0M-100T. Ademais, deve-se pontuar que tal microtrincamento extensivo pode também comprometer a resistência do refratário à penetração por agentes agressivos, tais como escória metalúrgica ou clínquer fundido, devendo-se buscar um equilíbrio entre desempenho mecânico e resistência à corrosão [156]. Como mencionado previamente, faz-se necessário balancear a proporção entre os óxidos do sistema AMT, em especial o teor de TiO_2 , para identificar uma composição otimizada para cada aplicação.

3.4.2 Parte 2 – Otimização do teor de titânia adicionado

Foi constatado na Seção 3.4.1 que a adição de titânia nos concretos do sistema AMT tem dois efeitos principais e concorrentes. O primeiro deles é a aumento da eficiência de sinterização e densificação da microestrutura, reduzindo a presença de vazios na matriz e trazendo maior coesão estrutural. Como consequência, tem-se o aumento da resistência mecânica do material, mas também de sua rigidez, reduzindo a liberdade para o alívio de tensões. O segundo efeito é a promoção de tenacificação do sistema pela formação de fases *in situ* que possuem coeficientes de expansão térmica incompatíveis entre si e acabam gerando tensões internas no resfriamento, microtrincando a estrutura. Estas microtrincas conferem flexibilidade aos refratários e permitem que estes adquiram maior resistência ao dano por choque térmico. No entanto, a presença de trincas na estrutura do material compromete sua integridade mecânica, além de criar caminhos livres para a penetração de agentes corrosivos.

Diante dos resultados apresentados na primeira parte dos resultados deste capítulo, foi constatado que para composições em que o teor de TiO_2 supera o teor de MgO adicionado (20M-80T e 0M-100T) a formação de

microtrincas se deu de forma desenfreada, deteriorando a coesão estrutural das amostras e sua resistência mecânica. Assim, nesta etapa do estudo foi feita uma varredura mais refinada de composições, avaliando refratários com razão de $\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{TiO}_2)$ em massa de 1,0, 0,9, 0,8, 0,7, 0,7 e 0,5, correspondentes às composições 100M-0T, 90M-10T, 80M-20T, 70M-30T, 60M-40T e 50M-50T da Tabela 3.3, respectivamente. As proporções entre os óxidos presente na fração fina de cada uma destas composições escolhidas estão indicadas no diagrama ternário do sistema AMT (Figura 3.15).

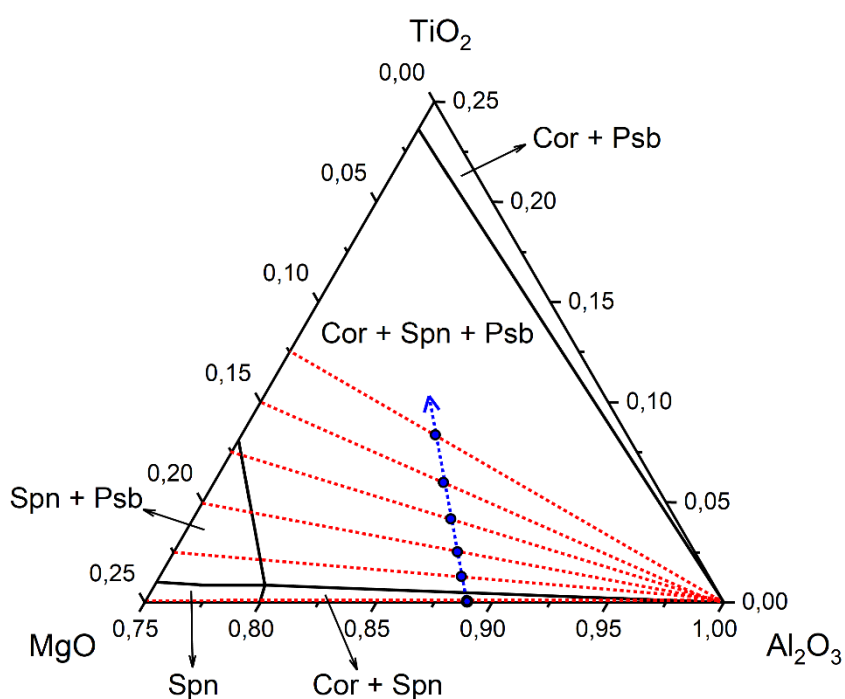


Figura 3.15: Isoterma do diagrama ternário do sistema AMT a 1500 °C (%p) destacando os campos de equilíbrio termodinâmico das fases corundum (Cor), espinélio (Spn) e pseudobrookita (Psb). As linhas vermelhas tracejadas indicam cada razão mássica constante de $\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{TiO}_2)$. Seguindo a direção da seta azul tracejada, cada ponto corresponde a uma composição da matriz do concreto (100M-0T, 90M-10T, 80M-20T, 70M-30T, 60M-40T e 50M-50T).

Inicialmente, todas as composições selecionadas tiveram seus perfis mineralógicos avaliados. Os resultados das análises qualitativas – identificando padrões de picos difração – e quantitativas – via refinamento de Rietveld – dos

difratograma de DRX coletados após queima das amostras a 1500 °C por 5 h estão apresentados na Figura 3.16 e Tabela 3.5, respectivamente. Nota-se novamente a presença de fases contendo sódio, resultado do teor residual de aproximadamente 0,4 %p de Na₂O nas fontes de alumina tabular produzidas via processo Bayer [92]. Como discutido anteriormente, a discrepância entre o tipo de fase com sódio previsto e detectado se deve à descrição termodinâmica nas bases de dados utilizados, contendo apenas Na₂O·9Al₂O₃ como β-alumina e não Na₂O·11Al₂O₃ e Na₂O·4MgO·15Al₂O₃ (respectivamente β e β'') [112–114]. Pode-se notar que, para as composições com presença de TiO₂ tem-se maior formação da β'''-alumina, diminuindo a disponibilidade de MgO para as demais fases.

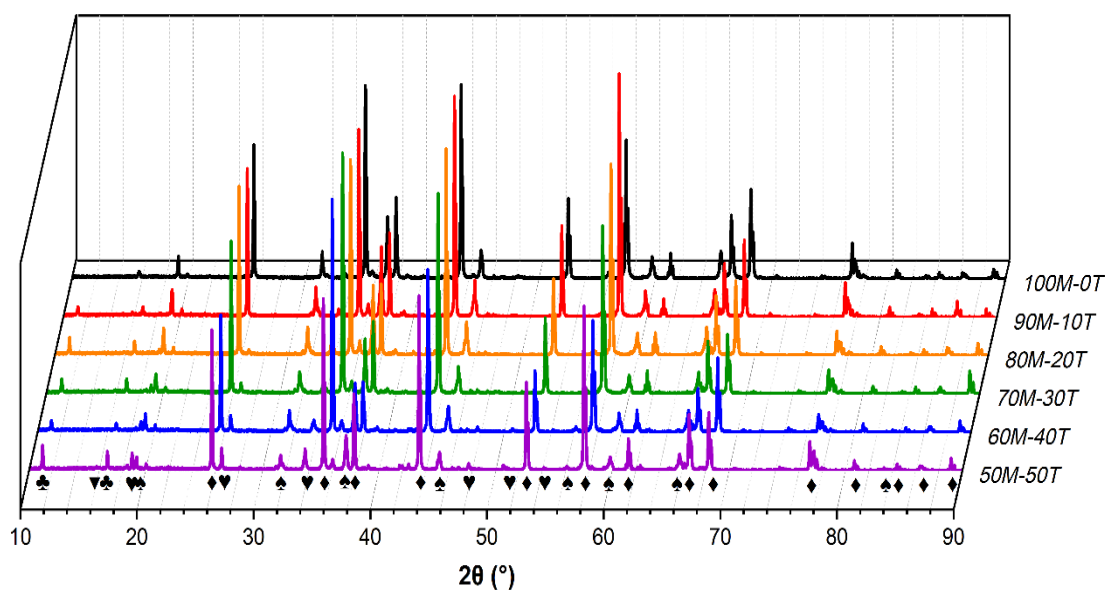


Figura 3.16: Padrões de DRX das amostras queimadas a 1500 °C/5 h. ♦ = Al₂O₃; ♠ = MgAl₂O₄; ♥ = Al₂TiO₅; ♣ = Na₂O·4MgO·15Al₂O₃; ▼ = Na₂O·11Al₂O₃.

Tabela 3.5: Distribuição quantitativa de fases (%p) detectadas por DRX definidas por refinamento de Rietveld.

Fase	100M-0T	90M-10T	80M-20T	70M-30T	60M-40T	50M-50T
Al_2O_3	79,7	76,6	77,2	78,0	75,6	76,7
MgAl_2O_4	18,6	20,8	19,0	16,6	16,7	11,9
Al_2TiO_5	0,0	0,0	1,3	2,6	5,4	7,6
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{MgO}\cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3$	0,0	1,8	2,2	2,8	2,3	2,9
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	1,7	0,8	0,3	0,0	0,0	0,9
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Analisando as outras fases, observam-se alguns desvios na quantidade de pseudobrookita formada nas formulações contendo titânia. Um padrão notável emerge ao comparar o teor desta fase com a quantidade total de fases tenacificantes formadas (espinélio + pseudobrookita), apresentada na Figura 3.17. Inicialmente, à medida que a titânia é gradualmente adicionada, a quantidade de pseudobrookita formada é menor do que a prevista pelo FactSage (Tabela 2.7), não sendo, inclusive, detectada na composição 90M-10T. Todavia, além da 70M-30T, essa tendência se inverte, de modo que a formação de pseudobrookita aumenta quando comparada às previsões termodinâmicas, com a maior diferença observada para a composição 50M-50T. Esse comportamento é atribuído a dois fatores principais: (i) os íons de titânio aumentam a difusividade do sistema ao causar distorções na rede cristalina devido a diferenças no raio iônico e na carga [89], e (ii) à medida que a pseudobrookita é nucleada, os íons de Ti tendem, termodinamicamente, a ocupar sua estrutura e a maior presença de titânia acelera a formação desta fase [25,75,134]. Além disso, é crucial reconhecer as limitações na descrição termodinâmica deste sistema descritas no capítulo anterior.

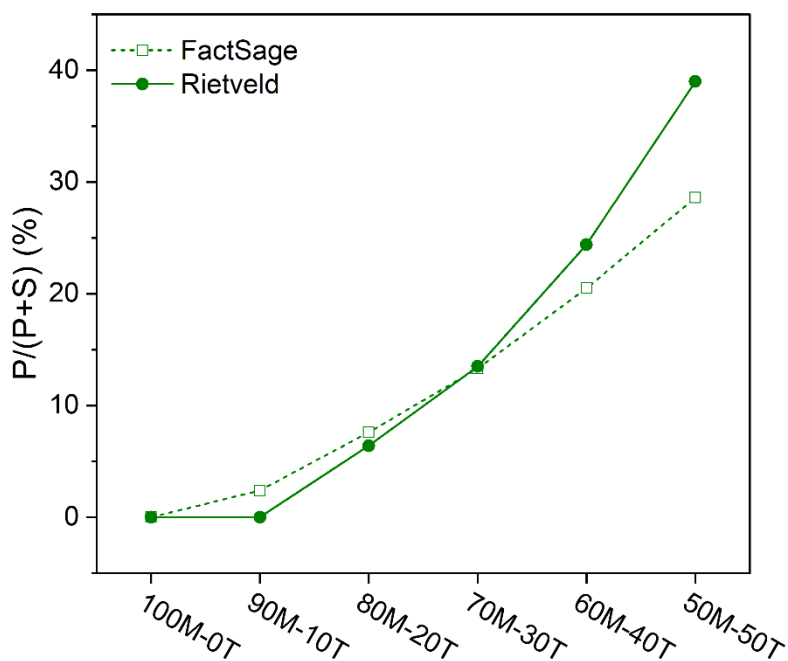


Figura 3.17: Proporção de pseudobrookita (P) dentro do total das fases tenacificantes – espinélio e pseudobrookita (S+P) – comparando a predição das simulações via FactSage (linha tracejada) com os resultados do refinamento de Rietveld (linha contínua) para cada composição após queima (1500 °C/5 h).

Após compreender a mineralogia das amostras com teor variado de TiO_2 , seu comportamento de sinterização foi avaliado (Figura 3.18), revelando tendências associadas ao aumento da adição de titânia. Para a composição 100M-0T, na qual o TiO_2 está ausente, a densificação começa a uma temperatura próxima a 1050 °C. Isso é indicado por uma leve redução na expansão térmica (Figura 3.18a) e uma queda correspondente na derivada da curva (Figura 3.18b). No entanto, por volta de 1150 °C, a curva sofre uma inflexão e a dilatação se intensifica, indicando a formação expansiva de espinélio *in situ*, que ocorre via mecanismo de Wagner [74,135]. Este comportamento de dilatação se mantém até que a temperatura máxima de sinterização (1500 °C) seja atingida e, após a hora inicial no patamar de temperatura máxima, não são observadas mais alterações dilatométricas significativas para esta composição.

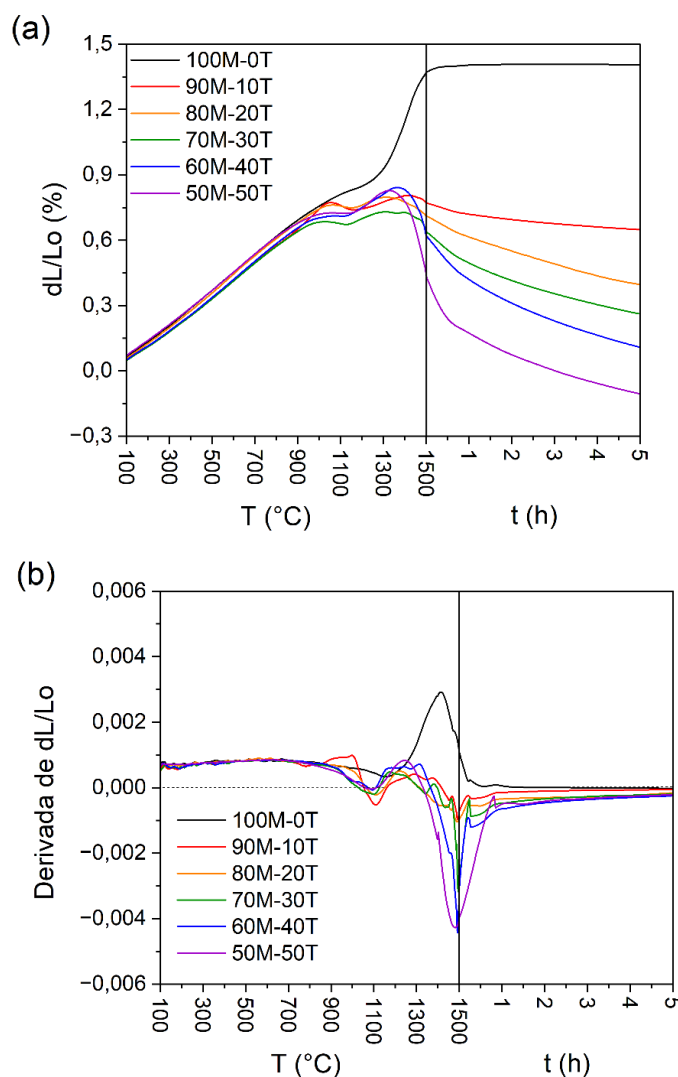


Figura 3.18: Ensaio de sinterabilidade assistida, executado em amostras calcinadas (600 °C / 5 h). (a) Variação dimensional. (b) Derivada dos perfis de variação dimensional.

Com a adição gradual de titânia, a temperatura inicial de sinterização diminui progressivamente, atingindo aproximadamente 780 °C para a composição 50M-50T. A temperatura de formação de novas fases no sistema também diminui, com o ponto de inflexão das curvas para as composições contendo titânia ocorrendo em torno de 1100 °C. Assim, até 1350 °C, ocorre uma expansão significativa devido à formação de espinélio e pseudobrookita complexos. Além desta temperatura, no entanto, o material começa a retrair à medida que a sinterização avança, um processo que dura até o final do tempo

de patamar e se intensifica com maior teor de TiO_2 . Esses efeitos conjuntos apontam o papel do dióxido de titânio como um aditivo de sinterização, uma função bem documentada na literatura e aplicada em composições industriais [19,82,84,157].

Pelas características mineralógicas e de sinterização, pode-se compreender melhor as propriedades físicas e mecânicas das amostras queimadas a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h (Figura 3.19). A variação linear dimensional e a porosidade aparente das composições seguiram tendências semelhantes e foram consistentes com o comportamento de sinterização analisado anteriormente. É notável, no entanto, que a alteração da composição 80M-20T para a 70M-30T mostra uma descontinuidade na tendência geral em ambas as propriedades. Contrariamente à tendência geral decrescente ao longo do intervalo de composição, a porosidade aparente aumenta de 13,6% para 14,4%, enquanto a variação dimensional passa de -0,48% para -0,37%. Este é um efeito do aumento da formação de pseudobrookita e seu maior impacto na microestrutura do sistema, como visto anteriormente na Figura 3.17 e Figura 3.18, respectivamente. A menor retração esperada e a maior porosidade aparente indicam microtrincamento estrutural causado pela elevada anisotropia no coeficiente de expansão térmica da pseudobrookita [134]. Também vale a pena apontar que, embora a retração aumente com o maior teor de titânia, a porosidade não cai tão acentuadamente, o que também indica o trincamento da microestrutura. Todos esses fenômenos afetam diretamente a resistência mecânica, conforme expresso pelos valores do módulo de ruptura a frio (CMOR). Esta propriedade aumenta até a composição 80M-20T, consistente com o aumento gradual na densificação e queda na porosidade. Da composição 70M-30T em diante, o CMOR diminui, atestando uma maior presença de microtrincas. Os resultados discutidos na Parte 1 mostraram que a adição de titânia acima do nível da composição 50M-50T leva a fissuramento excessivo devido à formação de fases *in situ* e tensões térmicas causadas pela incompatibilidade de expansão térmica, resultando em perda de coesão estrutural e deterioração mecânica.

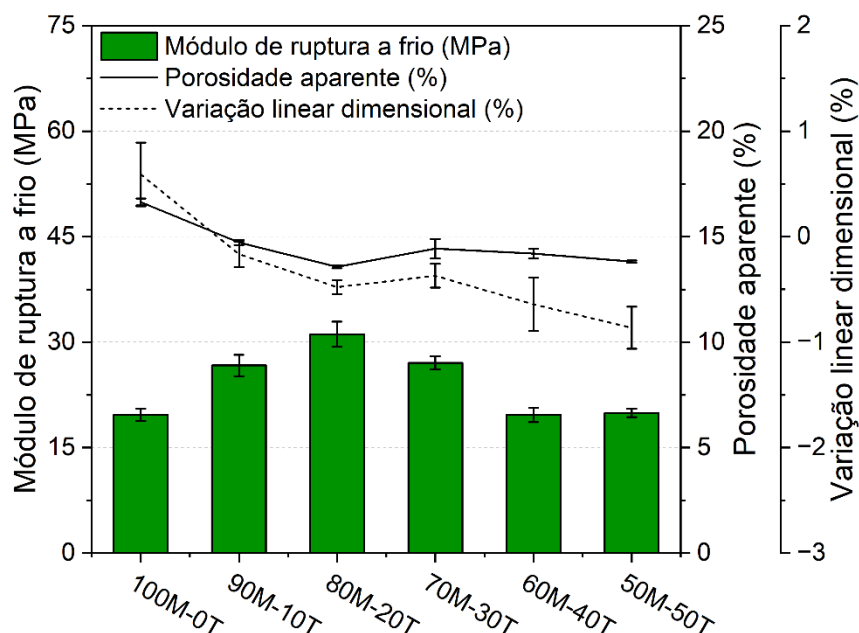


Figura 3.19: Propriedades físicas e mecânicas de amostras queimadas a 1500 °C por 5 h.

A flexibilidade estrutural proporcionada pelo microtrincamento permite que a estrutura refratária reduza as tensões térmicas causadas por gradientes de temperatura, reduzindo assim o dano por choque térmico. Para avaliar tal resistência ao dano, as amostras foram submetidas a 10 ciclos de aquecimento e resfriamento bruscos ao ar (fadiga térmica com $\Delta T = 1000$ °C), com o módulo elástico medido a cada dois ciclos (Figura 3.20a). Os valores de módulo elástico inicial seguiram uma tendência semelhante à do módulo de ruptura a frio (CMOR), uma vez que maior porosidade e fissuramento tendem a reduzir a rigidez do material. A composição 80M-20T apresentou o maior módulo elástico inicial – cerca de 137 GPa – enquanto a 100M-0T e a 50M-50T mostraram os menores – com 90 e 89 GPa, respectivamente. Os valores de módulo elástico medidos permaneceram, de modo geral, consistentes com a tendência inicial ao longo dos ciclos. No entanto, ao examinar a evolução do módulo elástico retido em relação ao valor inicial (Figura 3.20b), nenhuma tendência direta emergiu em relação ao teor de titânia adicionado. Embora o teor total de espinélio e pseudobrookita tenha sido projetado para ser o mesmo (~21% em peso), devido à cinética e à formação de outras fases, este variou de

aproximadamente 18,5 a 22,1% em peso, o que também afeta a análise. Além disso, o efeito dessas fases específicas poderia afetar de forma diferente a formação da rede de microtrincamento. Todas as composições mantiveram uma alta resistência ao dano por choque térmico, retendo mais de 82% do seu valor inicial. A composição 50M-50T foi particularmente notável, retendo 94%. Esse comportamento indica maior flexibilidade e sua capacidade de aliviar tensões térmicas causadas pelo gradiente de temperatura. O comportamento das amostras 80M-20T foi ainda mais surpreendente, pois sustentou um alto valor retido apesar de sua alta rigidez inicial (E). De acordo com a teoria de choque térmico de Hasselman, um módulo elástico mais alto normalmente afeta de maneiras distintas a iniciação e propagação de trincas sob tensões térmicas [139].

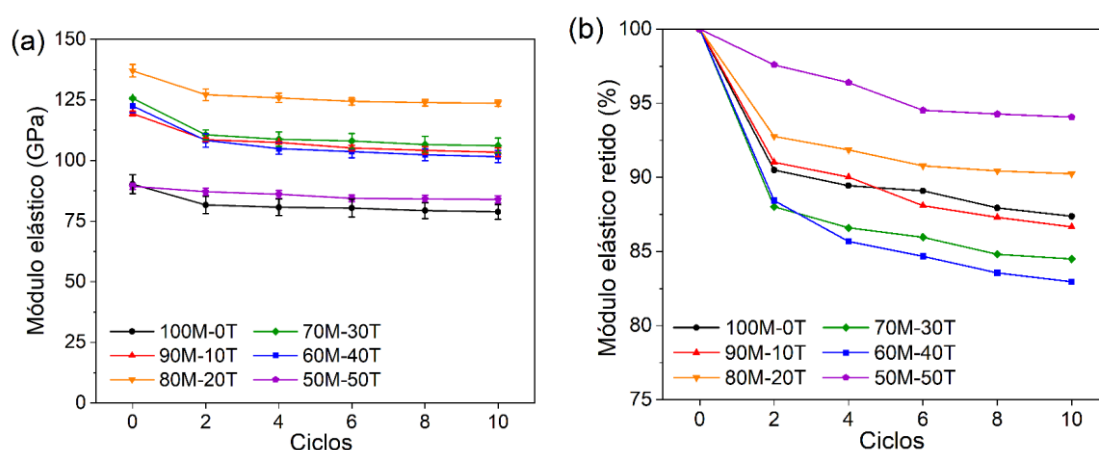


Figura 3.20: Teste de fadiga térmica (até 10 ciclos de $\Delta T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). a) Valores de módulo elástico medidos a cada 2 ciclos. b) Módulo elástico retido ao longo dos ciclos.

Para confirmar a formação de microtrincas na microestrutura das diferentes amostras, foi realizado o ensaio de módulo elástico *in situ*. Para esta avaliação, amostras previamente queimadas ($1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 h) tiveram seu módulo elástico avaliado utilizando a técnica de ressonância durante o aquecimento da temperatura ambiente até $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o retorno à temperatura ambiente, sempre a uma taxa de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Figura 3.21). Observando as

composições de 100M-00T até 80M-20T (Figura 3.21a), é evidente um aumento progressivo na rigidez com o aumento do teor de TiO₂, uma tendência previamente discutida neste trabalho. No entanto, essas composições não apresentaram uma histerese de microtrincamento bem definida.

Para melhor compreender por que a composição 80M-20T teve um desempenho tão bom no choque térmico (como mostrado na Figura 3.20), a mesma análise foi realizada para amostras desta composição que haviam sido submetidas a 10 ciclos de ciclagem térmica ($\Delta T = 1000$ °C). O resultado mostrou uma histerese ligeiramente mais definida, com a queda do E durante o aquecimento tornando-se menos pronunciada após 800 °C. Também foi observado que a amostra submetida à fadiga térmica recuperou seu módulo elástico original após o ensaio de E *in situ* (aquecimento até 1400 °C), sugerindo um provável mecanismo de cicatrização [129]. No entanto, este efeito requer testes adicionais para confirmação. Observando as composições com maior teor de titânia (70M-30T, 60M-40T e 50M-50T na Figura 3.21b), a tendência inicial se inverte, uma vez que o aumento do teor de TiO₂ reduz a rigidez inicial. Outra descoberta fundamental é que essas composições se comportam mais como amostras microtrincadas, exibindo histerese durante os ciclos de aquecimento e resfriamento. A histerese torna-se cada vez mais bem definida com o aumento do teor de titânia, sugerindo maior microtrincamento. Este efeito é particularmente claro para a composição 50M-50T, o que explica sua elevada resistência ao dano por choque térmico.

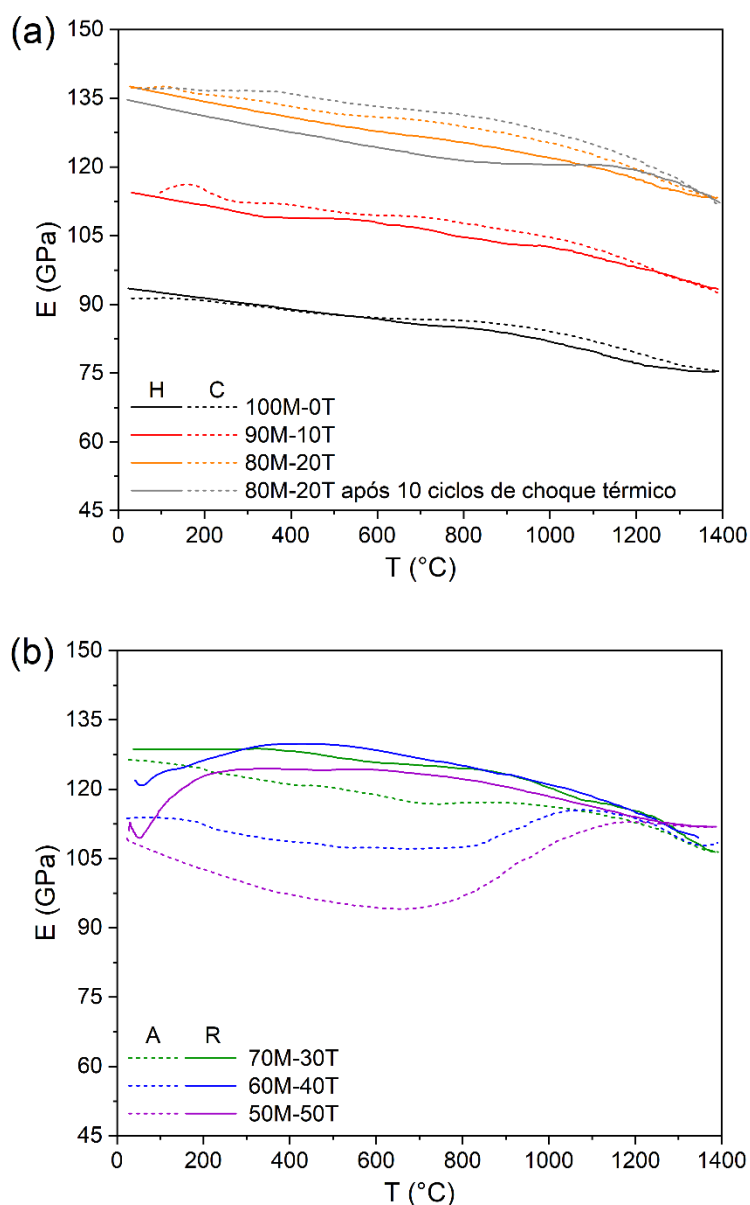


Figura 3.21: Módulo elástico *in situ* em função da temperatura até 1400 °C para: (a) composições com baixa adição de titânia (0T a 20T) e (b) com alto teor adicionado (30T a 50T). Na figura A e R referem-se respectivamente às etapas de aquecimento e resfriamento, ambas a uma taxa de 2 °C/min.

Todos os resultados apresentados até agora indicam que a composição 80M-20T equilibra melhor a resistência ao choque térmico com elevada integridade mecânica. Para entender como a microestrutura afeta seu desempenho, foram realizados ensaios de imersão e picnometria para avaliar sua estrutura de poros e microtrincas comparada às duas composições

extremas (100M-0T e 50M-50T). Os resultados da porosimetria de intrusão de mercúrio (MIP), mostrados na Figura 3.22, revelam várias limitações desta técnica para analisar materiais refratários. Primeiramente, a geometria do equipamento restringe as amostras a cerca de 1 cm³, significando que elas podem não ser representativas de todo o concreto. Adicionalmente, para amostras apenas submetidas à queima (1500 °C/5 h), observa-se apenas a saturação inicial, sem penetração adicional em pressões mais elevadas. Com base nos resultados de porosidade aparente (Figura 3.19), a baixa penetração observada não é um sinal de baixa porosidade, mas sim uma questão de compatibilidade entre o método e a morfologia dos materiais. Concretos refratários não apenas contêm macro poros que são grandes o suficiente para serem medidos por este método, mas a geometria de sua rede de poros também pode ser subestimada ou totalmente negligenciada devido à penetração irregular de mercúrio [158]. Além disso, a equação de Washburn (Equação 3.7) usada para calcular o tamanho dos vazios assume poros cilíndricos e, como este estudo envolve concretos microtrincados, os vazios das trincas formam superfícies paralelas, tornando impossível distinguir entre um poro e uma microtrinca. Portanto, o ensaio de MIP foi utilizado apenas para fins comparativos. Esta abordagem comparativa mostrou que as amostras submetidas a ciclos térmicos tiveram um claro aumento na penetração de Hg em todas as composições. Isso fornece evidências adicionais de dano por choque térmico além da queda observada no módulo elástico.

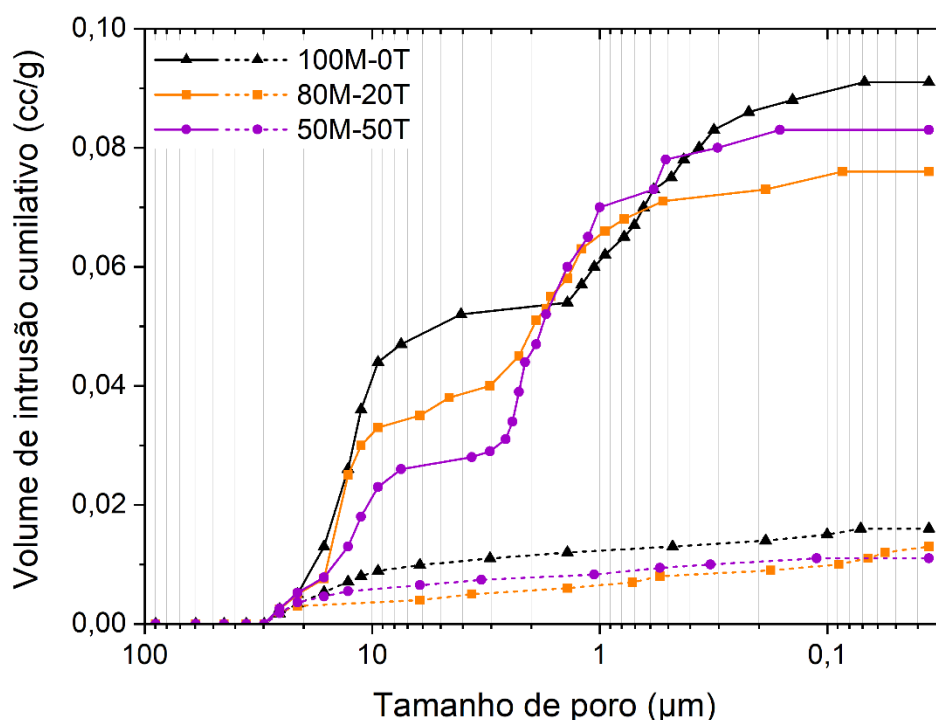


Figura 3.22: Resultados da porosimetria de intrusão de mercúrio (MIP) para as composições após queima a 1500 °C/5 h (linhas tracejadas) e após serem submetidas a 10 ciclos de ciclagem térmica (linhas contínuas).

Para determinar tanto o volume total de vazios quanto a proporção de poros abertos versus fechados, também foi realizado um ensaio de picnometria a hélio para medir a densidade real de cada composição. Combinando este valor com os dados de porosidade aparente do ensaio de imersão, a porosidade total do concreto pode ser calculada utilizando a Equação 3.8, conforme apresentado na Tabela 3.6. Essas medidas foram representativas e consistentes com as outras propriedades observadas anteriormente no sistema. A maior porosidade total foi observada para a composição 100M-0T, o que pode ser devido a vazios internos relacionados ao efeito Kirkendall [155]. Uma tendência clara emergiu, mostrando maior sinterabilidade com maior adição de titânia e uma correspondente redução na porosidade total. A comparação da composição 80M-20T com a 50M-50T revela uma pequena diminuição na porosidade fechada e um aumento na porosidade aparente. Isso sugere que, embora a adição de titânia promova a densificação, o

microtrincamento resultante pode ter conectado parcialmente poros fechados, criando uma rede aberta maior. Este é um fator relevante que favorece a composição 80M-20T em relação à 50M-50T, visto que a primeira apresenta menor porosidade, tornando-a mais adequada para aplicações expostas a agentes corrosivos [82,156]. No entanto, considerando os resultados do módulo elástico (Figura 3.21), o perfil de histerese da composição 50M-50T é muito maior que o da 80M-20T, o que indica que a primeira é mais flexível.

Tabela 3.6: Resultados de densidade da picnometria de He e valores calculados de densidade aparente, fechada e total.

	100M-0T	80M-20T	50M-50T
Densidade real (g/cm ³)	3,6878 ± 0,0005	3,6642 ± 0,0003	3,6634 ± 0,0003
Porosidade aparente (%)	16,6 ± 0,2	13,6 ± 0,1	13,8 ± 0,1
Porosidade fechada (%)	2,3 ± 0,3	2,0 ± 0,1	1,6 ± 0,1
Porosidade total (%)	19,0 ± 0,5	15,6 ± 0,2	15,4 ± 0,2

Para compreender melhor a microestrutura desenvolvida por cada composição, as amostras foram analisadas utilizando microscopia MEV-BSE e mapeamento EDS para determinar a distribuição dos átomos dentro do concreto (Figura 3.23). Consistente com os testes anteriores, as composições com maior teor de TiO₂ apresentaram uma matriz com mais trincas na interface matriz/agregado, conforme demonstrado pelo grande fissuramento nesta região para a composição 50M-50T. Na ausência de titânia, a interface matriz/agregado permaneceu mais coesa. Adicionalmente, para a composição 80M-20T, os agregados apresentaram um núcleo mais escuro e uma superfície mais clara, o que indica uma frente de difusão movendo-se para o interior.

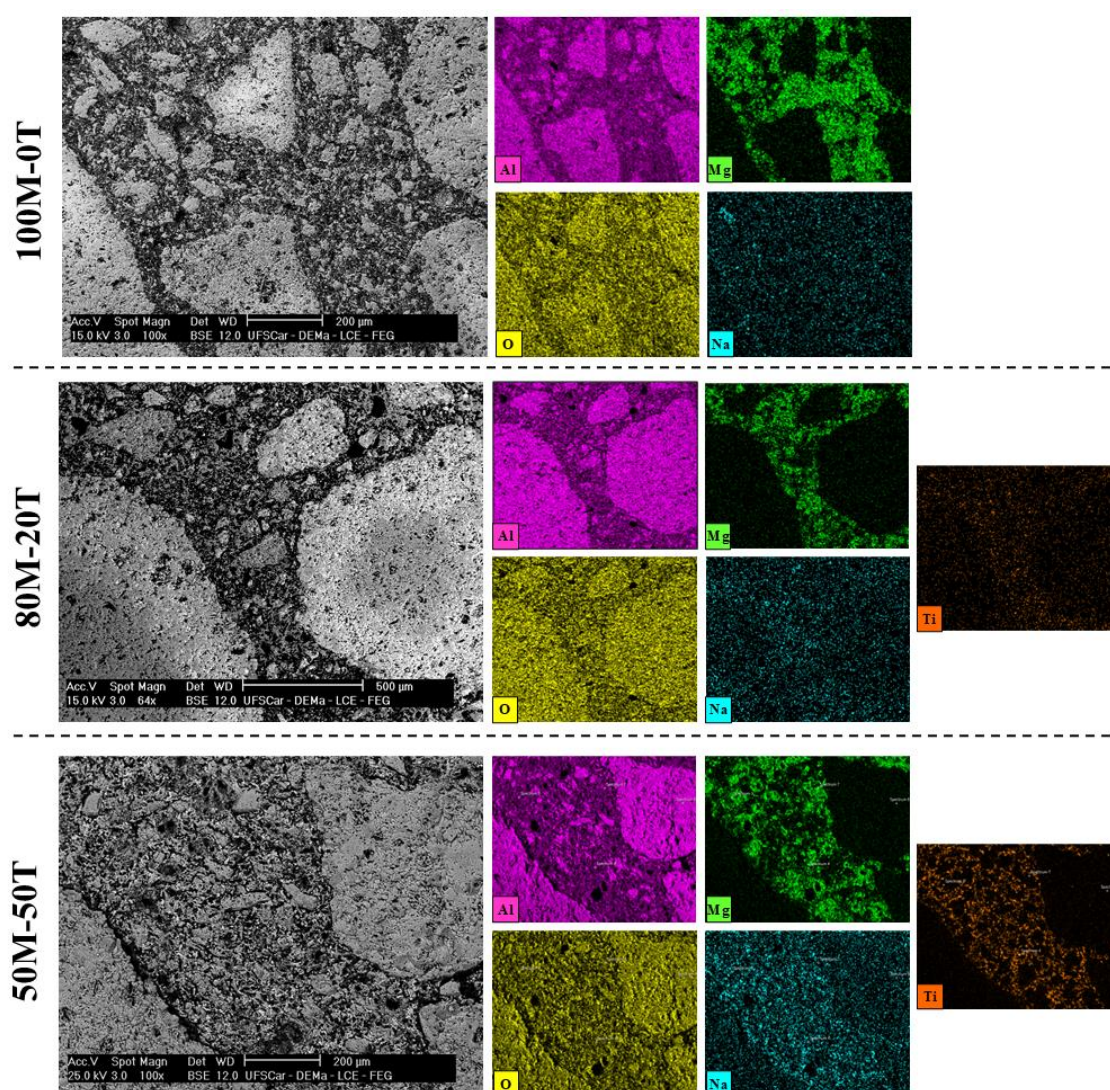


Figura 3.23: Microestrutura avaliada por imagens de elétrons retroespalhados (BSE) das composições selecionadas e seus respectivos mapeamento elementar via espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS).

Os mapas de EDS destacaram comportamentos distintos para magnésio e titânio em cada composição. O magnésio apresentou solubilidade limitada dentro dos agregados, permanecendo concentrado na matriz – uma característica especialmente notável na composição 100M-0T. Os mapas de EDS da composição 80M-20T mostraram que o titânio (Ti) estava distribuído de forma mais homogênea por todo o concreto, aparecendo de forma semelhante tanto na matriz quanto no agregado. Por outro lado, na composição 50M-50T, a concentração de Ti na matriz foi maior, o que pode estar ligado à formação de

fases específicas. Uma observação notável, particularmente na 50M-50T, foi que as regiões ricas em magnésio na matriz não se sobrepunham às áreas ricas em Ti. Isso sugere que esses elementos segregam preferencialmente em fases distintas. Cálculos termodinâmicos utilizando o FactSage apoiaram essa constatação, revelando que os íons Mg^{+2} tendem a ocupar a fase espinélio, enquanto os íons Ti^{+4} se localizam preferencialmente na fase pseudobrookita. Esta evidência confirma a natureza difusiva da formação de fases e destaca o papel crucial da titânia como aditivo de sinterização neste sistema.

A composição 80M-20T foi examinada com maior magnificação para analisar a estrutura da matriz e sua interface com os agregados (Figura 3.24). Cálculos pontuais da composição atômica em cada região também foram realizados (Tabela 3.7). A matriz consiste em grãos refinados com uma interface parcialmente coesa com os agregados. Várias trincas, paralelas às superfícies dos agregados (setas ciano), foram identificadas e são atribuídas a tensões geradas durante a formação de fases. Adicionalmente, microtrincas dentro dos grãos da matriz, perpendiculares às suas superfícies (setas amarelas), indicam que elas foram originadas por uma incompatibilidade nos coeficientes de expansão térmica entre as fases ou pela anisotropia da pseudobrookita. No entanto, essas trincas são de curto alcance e não formam conexões significativas entre os poros, conforme confirmado pela picnometria a hélio. Com base na composição das fases destacadas, grãos cinza-escuros correspondem ao espinélio, cinza-claros ao coríndon e pequenos grãos esbranquiçados à pseudobrookita. Isso confirma a forte tendência dos íons Mg^{+2} de serem alocados na fase espinélio e os íons Ti^{+4} na fase pseudobrookita. Quanto à inversão de fase, pode-se notar uma composição mais próxima do espinélio normal ($MgAl_2O_4$) e da pseudobrookita inversa (Al_2TiO_5). No entanto, um certo grau de inversão pode ser visto em ambas as estruturas, destacando a difusão de titânio e magnésio para o espinélio e a pseudobrookita, respectivamente [21,80]. Essas fases complexas resultam em menor incompatibilidade de expansão térmica, o que pode explicar o comprimento curto das microtrincas.

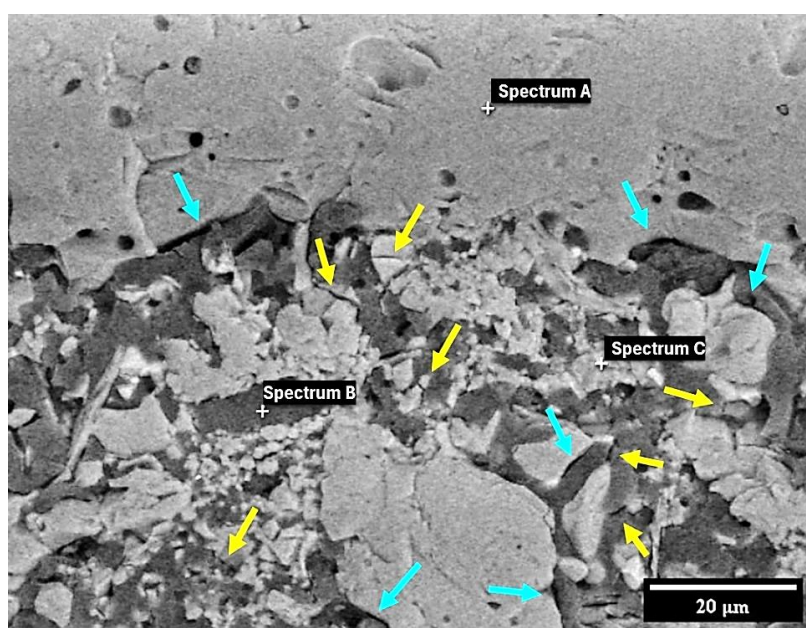


Figura 3.24: Microestrutura da interface matriz/agregado da 80M-20T avaliada por imagens de elétrons retroespalhados (BSE). Setas ciano indicam trincamento na região da interface e setas amarelas indicam microtrincamento dentro dos grãos.

Tabela 3.7: Composições elementares de espectros pontuais avaliadas via espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e fórmula química baseada nos resultados de EDS, relacionadas às regiões indicadas na Figura 3.24.

Ponto	O	Na	Mg	Al	Ti	Fase	Fórmula
A	57.0	< 0.1	-	42.9	< 0.1	Corundum	Al_2O_3
B	65.8	1.0	9.1	23.8	0.3	Espinélio	$Mg_{0.82}Al_{2.15}Ti_{0.03}O_4$
C	68.3	0.1	2.5	20.0	9.1	Pseudobrookita	$Mg_{0.24}Al_{1.90}Ti_{0.86}O_5$

Os resultados discutidos aqui corroboram o estudo anterior (Seção 3.4.1), ajudando a compreender melhor este sistema refratário e como o seu desempenho pode ser ajustado pela adição de titânia. Portanto, a composição 80M-20T pode ser considerada a escolha ideal para equilibrar as propriedades desejadas. No entanto, é importante notar que o sistema Al_2O_3 -MgO-TiO₂ é altamente versátil e pode ser adaptado para várias aplicações. Quando a

flexibilidade é o objetivo principal, a composição 50M-50T pode se destacar como uma opção melhor. Alcançar o equilíbrio de fases correto é um fator chave no desenvolvimento de formulações para diferentes usos. Pesquisas futuras devem focar no escalonamento desta composição para uso industrial, explorando novas tendências de propriedades e investigando como a adição de outros óxidos pode criar refratários flexíveis e de alta integridade com formulações ainda mais complexas.

3.5 Conclusões

Este estudo investigou composições no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ (AMT) visando compreender o efeito da formação de pseudobrookita e espinélio em concretos refratários à base de alumina, especialmente focado na adição de dióxido de titânio (TiO_2 , rutila) nas propriedades, buscando otimizar sua flexibilidade e resistência mecânica. Apesar de alguns desvios, os cálculos termodinâmicos provaram ser uma ferramenta útil, permitindo uma boa previsão das fases formadas após a queima a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h.

A adição de titânia em uma extensão controlada foi eficaz em auxiliar de sinterização e acelerar a densificação, trazendo melhora no desempenho mecânico dos refratários. A presença de íons de titânio também leva à formação *in situ* de pseudobrookita complexa e à inversão da estrutura do espinélio. A formação expansiva de fases e incompatibilidades de coeficientes de expansão térmicas são responsáveis por gerar tensões internas no material e promover seu microtrincamento. A pseudobrookita, em particular, foi identificada como o principal fator de tenacificação, devido ao microtrincamento gerado por sua elevada anisotropia de expansão térmica linear. Este mecanismo é crucial para dissipar a energia elástica armazenada durante a solicitação de ciclagem térmica, melhorando assim a resistência ao dano por choque térmico.

Os resultados indicam que, embora as amostras 100M-0T tenham apresentado boa resistência ao choque térmico, o efeito da pseudobrookita foi mais eficiente para inibir este dano em comparação com composições sem a sua presença. Por outro lado, o excesso de titânia levou a uma perda de

coesão na matriz refratária das composições 20M-80T e 0M-100T devido ao trincamento excessivo, resultando na formação de interconexão entre trincas e poros e, conseqüentemente, queda acentuada de resistência mecânica, inviabilizando seu uso. A composição 50M-50T, demonstrou uma eficaz formação de microtrincas sem comprometer drasticamente sua integridade mecânica, sendo a formulação que atingiu maior flexibilidade. Esta formulação se destaca como uma opção de alta eficiência onde a resistência ao dano por solicitações cíclicas é o ponto crítico.

Em meio às composições testadas, a formulação 80M-20T emergiu como a composição ótima, alcançando um equilíbrio notável em ambas as propriedades. Esta composição combina uma microestrutura mais coesa e densa com uma presença estratégica de microtrincas curtas resultantes da formação *in situ* de espinélio e pseudobrookita complexos e da incompatibilidade do coeficiente de expansão térmica. Esta configuração permitiu que o material mantivesse alta integridade mecânica enquanto exibia perda mínima de E após a ciclagem térmica, indicando alta resistência ao dano por choque térmico. Tal composição, com adição de 1%p de TiO₂, oferece uma solução promissora para aplicações que requerem alta resistência mecânica, resistência adequada a ambientes de alta temperatura e variações térmicas abruptas. A capacidade de otimizar a tenacificação e o desempenho mecânico projetando o teor de titânia e, assim, controlando a microestrutura abre novas perspectivas para o desenvolvimento de concretos refratários avançados.

CAPÍTULO 4 - DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES

A presente dissertação buscou desenvolver, a partir de uma abordagem holística, concretos refratários de superior flexibilidade a partir do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ (AMT), aliando conhecimento teórico, termodinâmica computacional e avaliação experimental. As propriedades termodinâmicas do sistema AMT foram sistematicamente estudadas para compreender os limites de validade das simulações via metodologia CALPHAD e executá-las de maneira embasada e direcionada. As simulações via FactSage (bases FactPS e FToxid) apresentaram boa concordância com dados experimentais no sistema AMT, sobretudo em áreas ricas em alumina. Contudo, foram identificadas limitações nas descrições termodinâmicas da fase espinélio (titânia) e da fase β -alumina, o que requer cautela devido a possíveis desvios de distribuição iônica e discrepâncias em estudos de alta precisão.

Foram definidas, por meio de cálculos termodinâmicos, formulações de concretos refratários que otimizassem o desempenho frente à corrosão e penetração, baseado nas propriedades das fases do sistema. Para tal, colocou-se como alvo a formação de 21 %p das fases espinélio e pseudobrookita, definidas como as fases tenacificantes. Resultados das simulações mostraram que, em relação ao desempenho térmico e químico, a fase alumina apresenta alta sensibilidade a variações de temperatura no equilíbrio de fases e que a presença de titânia pode controlar a estabilidade térmica das fases formadas.

As interações destas composições de concretos refratários foram simuladas e identificou-se o bom desempenho destes materiais na presença de escória de panela de aço da siderurgia devido a formação de fases com alta refratariedade. Para escória faialítica e clínquer de cimento a proporção entre magnésia e titânia despontou como fator determinante para a resistência à dissolução do refratário. Nestes casos notou-se uma queda significativa no índice de resistência à corrosão (A) para elevados teores de TiO_2 . A presença de pseudobrookita reduziu a resistência térmica do material durante a corrosão, tornando-o mais propenso à fusão, ao passo que a inclusão de magnésia atuou de forma oposta, preservando a elevada estabilidade térmica e refratariedade do sistema.

A integração da simulação termodinâmica via metodologia CALPHAD consolidou-se como um pilar estratégico fundamental, permitindo uma exploração preditiva do vasto espaço composicional do sistema AMT. Mais do que uma ferramenta de apoio, essas simulações forneceram o arcabouço teórico necessário para interpretar as complexas interações químicas observadas, permitindo antecipar comportamentos de fases em condições extremas e otimizar a microestrutura para suportar a agressividade química de escórias e clínqueres. Essa abordagem não apenas conferiu maior rigor científico à seleção das formulações, mas também estabeleceu uma correlação direta entre a estabilidade termodinâmica das fases e o desempenho macroscópico final do refratário.

A validação experimental por meio de produção de amostras de concretos refratários queimados a 1500 °C consolidou essas tendências de equilíbrio demonstradas nas simulações. Confirmou-se que as transformações de fase *in situ* são parte fundamental de alterações volumétricas e térmicas que resultaram promoção da flexibilidade. Destaca-se a influência dual e determinante da titânia, que em teores controlados atua como um potente aditivo de sinterização, elevando a densificação e a integridade. Contudo, sua função mais crítica manifesta-se na formação da pseudobrookita complexa, cuja elevada anisotropia de expansão térmica linear gera tensões localizadas durante o resfriamento do material. Esse fenômeno resulta em uma rede de microtrincas que funcionam como defletor e ramificador de trincas, dissipando a energia elástica proveniente de solicitações externas e impedindo a propagação de trincas macroscópicas catastróficas.

Observou-se, entretanto, a existência de um limite para essa adição, visto que, enquanto composições como a 50M-50T atingiram o ápice da flexibilidade – ideal para ambientes de choque térmico cíclico extremo – o excesso de titânia em amostras com teores mais elevados provocou um trincamento excessivo e a interconexão de trincas e poros. Esse processo resultou na perda de coesão da matriz e na queda drástica da resistência mecânica, o que inviabiliza o uso industrial de tais formulações. Em meio a esse espectro de propriedades, a formulação 80M-20T, contendo 1%p de TiO₂,

emergiu como a solução técnica mais equilibrada desta pesquisa, por alcançar de forma otimizada a estabilidade química frente a agentes corrosivos, uma alta resistência mecânica e uma excelente resistência ao dano por choque térmico via microtrincas curtas e bem distribuídas.

A conclusão final desta dissertação ratifica que todos os objetivos propostos foram plenamente atingidos, demonstrando que a flexibilidade em refratários de alumina pode ser uma propriedade diretamente projetada onde o microtrincamento atua como o principal agente de proteção e longevidade. Reforça-se a importância de aliar técnicas de simulação computacional – especialmente simulação termodinâmica – com a experimentação empírica para desenvolver materiais cada vez mais avançados, eficientes, sustentáveis e duradouros. A capacidade de projetar a vida útil desses materiais por meio do controle preciso do teor de titânia abre novas perspectivas para a indústria siderúrgica e outros setores de alta temperatura, consolidando o sistema AMT como uma plataforma versátil para a nova geração de concretos refratários flexíveis.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Com base no desenvolvimento e nos resultados obtidos nesta pesquisa sobre o sistema alumina-magnésia-titânia, as seguintes sugestões são elencadas para a continuidade e o aprofundamento do estudo de concretos refratários flexíveis:

- Realização de análises que caracterizem quantitativa e qualitativamente a morfologia da rede de microtrincas deste sistema, permitindo uma compreensão mais precisa de como a pseudobrookita influencia a tortuosidade destas;
- Realizar testes de corrosão reais para validar as previsões de resistência química e observar o efeito da dissolução da fase pseudobrookita em condições dinâmicas de serviço;
- Desenvolver formulações utilizando agregados de AMT previamente sintetizados (eletrofundidos ou sinterizados) para comparar o desempenho da flexibilidade gerada por fases pré-existentes versus a flexibilidade gerada por reações *in situ*;
- Estudar o efeito da distribuição do tamanho de partículas dentre matriz e agregados para a geração de tensões devido a incompatibilidades nos coeficientes de expansões térmicas a fim de ajustar o processo de formulação aos efeitos de tenacificação das composições;
- Escalar as formulações para proporções industriais, validando os efeitos observados neste trabalho para grandes volumes de produção e aplicação em condições próximas àquelas encontradas em uso.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W. D. Callister Jr and D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*. John wiley & sons, 2020.
- [2] D. R. Askeland, P. P. Phulé, W. J. Wright, and D. K. Bhattacharya, “The science and engineering of materials,” 2003, doi: 10.1007/978-94-009-1842-9.
- [3] J. B. Wachtman, W. R. Cannon, and M. J. Matthewson, *Mechanical properties of ceramics*. Danvers: Wiley, 2009. doi: 10.1002/9780470451519.
- [4] J. Peng and G. J. Snyder, “A figure of merit for flexibility,” *Science*, vol. 366, no. 6466, pp. 690–691, Nov. 2019, doi: 10.1126/science.aaz5704.
- [5] E. R. Parker, *Brittle behavior of engineering structures*. Wiley, 1957.
- [6] W. Zhang, “Technical problem identification for the failures of the liberty ships,” *Challenges*, vol. 7, no. 2, 2016, doi: 10.3390/challe7020020.
- [7] M. D. Harris et al., “Revisiting (some of) the lasting impacts of the liberty ships via a metallurgical analysis of rivets from the SS ‘John W. Brown,’” *JOM*, vol. 67, no. 12, pp. 2965–2975, 2015, doi: 10.1007/s11837-015-1668-1.
- [8] R. O. Ritchie, “Toughening materials: Enhancing resistance to fracture,” *Philos. Trans. R. Soc. A: Math., Phys. Eng. Sci.*, vol. 379, no. 2203, p. 1, Aug. 2021, doi: 10.1098/rsta.2020.0437.
- [9] W. L. von Eschwege, *Geognostisches Gemälde von Brasilien und wahrscheinliches Muttergestein der Diamanten*. Landes-Industrie-Comptoir, 1822.
- [10] A. Doncieux *et al.*, “Thermo-elastic behaviour of a natural quartzite: itacolumite,” *J. Mater. Sci.*, vol. 43, pp. 4167–4174, 2008, doi: 10.1007/s10853-007-2414-z.

- [11] S. Das, K. Parida, N. Bej, and M. Mallik, "Microstructural characteristics of flexible ceramics," in *Adv. Flex. Ceramics*, Elsevier, 2023, pp. 45–60. doi: 10.1016/B978-0-323-98824-7.00004-X.
- [12] M. E. Launey and R. O. Ritchie, "On the fracture toughness of advanced materials," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 20, pp. 2103–2110, 2009, doi: 10.1002/adma.200803322.
- [13] A. G. Evans, "Perspective on the development of high-toughness ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 2, pp. 187–206, 1990, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06493.x>.
- [14] P. Sengupta, *Refractories for the cement industry*, First edition. Cham: Springer International Publishing, 2020. doi: 10.1007/978-3-030-21340-4.
- [15] A. P. Luz, M. A. L. Braulio, and V. C. Pandolfelli, *Refractory castable engineering*, First edition. Baden-Baden: Göller Verlag, 2015.
- [16] C. Aksel, P. D. Warren, and F. L. Riley, "Magnesia-spinel microcomposites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 10–11, pp. 3119–3128, 2004, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.036.
- [17] M. A. L. Braulio, L. R. M. Bittencourt, and V. C. Pandolfelli, "Magnesia grain size effect on *in situ* spinel refractory castables," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 15, pp. 2845–2852, 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.014.
- [18] C. Aksel, B. Rand, F. L. Riley, and P. D. Warren, "Mechanical properties of magnesia-spinel composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, pp. 745–754, 2002, doi: 10.1016/S0955-2219(01)00373-9.
- [19] J. Zhao *et al.*, "Sintering behavior and thermal shock resistance of aluminum titanate (Al₂TiO₅)-toughened MgO-based ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 19, pp. 26643–26650, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.06.072.

- [20] Y. Liu *et al.*, “Microstructures and properties of spinel-periclase-calcium aluminate refractories,” *Ceram. Int.*, vol. 51, no. 17, pp. 23432–23445, Jul. 2025, doi: 10.1016/j.ceramint.2025.03.033.
- [21] J. Zhao *et al.*, “Investigation on mechanical and thermal properties of MgAl_2O_4 - Mg_2TiO_4 solid solutions with spinel-type structure,” *Ceram. Int.*, vol. 49, no. 22, pp. 34490–34499, 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.08.049.
- [22] O. H. Borges, F. G. Coury, D. N. F. Muche, and V. C. Pandolfelli, “Eco-friendly design of complex refractory aggregates as alternatives to the magnesia-chromite ones,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 43, no. 14, pp. 6536–6549, 2023, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.06.023.
- [23] K. Moritz and C. G. Aneziris, “Enhancing the thermal shock resistance of alumina-rich magnesium aluminate spinel refractories by an aluminum titanate phase,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 12, pp. 14155–14160, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.06.037.
- [24] W. Yuan, C. Deng, and H. Zhu, “The influence of TiO_2 addition on the modulus of rupture of alumina-magnesia refractory castables,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 24, no. 8, pp. 3100–3106, 2015, doi: 10.1007/s11665-015-1600-4.
- [25] M. Ilatovskaia, I. Saenko, G. Savinykh, and O. Fabrichnaya, “Experimental study of phase equilibria in the Al_2O_3 - MgO - TiO_2 system and thermodynamic assessment of the binary MgO - TiO_2 system,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, no. 11, pp. 5198–5218, 2018, doi: 10.1111/jace.15748.
- [26] K. Kornaus, P. Rutkowski, R. Lach, and A. Gubernat, “Effect of microstructure on thermal and mechanical properties of solid solutions Al_2TiO_5 - MgTi_2O_5 ,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 2, pp. 1498–1505, 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.040.
- [27] M. Ilatovskaia and O. Fabrichnaya, “Thermodynamic assessment as a tool for modeling interactions at the interface between ceramic filter and melt,”

in Multifunctional Ceramic Filter Systems for Metal Melt Filtration: Towards Zero-Defect Materials, C. G. Aneziris and H. Biermann, Eds., Cham: Springer International Publishing, 2024, pp. 83–109. doi: 10.1007/978-3-031-40930-1_4.

[28] M. Campbell-Kelly, "Origin of computing," *Sci. Am.*, vol. 301, no. 3, pp. 62–69, 2009, doi: <https://www.jstor.org/stable/26001527>.

[29] M. Davis, "Mathematical logic and the origin of modern computers," in *The Universal Turing Machine a Half-Century Survey*, Springer Vienna, 1995, pp. 135–158.

[30] T. Freeth et al., "Decoding the ancient greek astronomical calculator known as the Antikythera mechanism," *Nature*, vol. 444, no. 7119, pp. 587–591, 2006, doi: 10.1038/nature05357.

[31] M. Davis, *The Universal Computer: The Road from Leibniz to Turing*, 1st Edition. New York: A K Peters/CRC Press, 2018. doi: 10.1201/9781315145839.

[32] F.-S. Morar, "Reinventing machines: the transmission history of the Leibniz calculator," *Brit. J. Hist. Sci.*, vol. 48, no. 1, pp. 123–146, 2015, doi: 10.1017/S0007087414000429.

[33] T. Haigh, M. Priestley, and C. Rope, "Los alamos bets on eniac: Nuclear monte carlo simulations, 1947-1948," *IEEE Annals of the History of Computing*, vol. 36, no. 3, pp. 42–63, 2014, doi: 10.1109/MAHC.2014.40.

[34] K.-J. Bathe, "Finite element method," in *Wiley Encyclopedia of Computer Science and Engineering*, 2008, pp. 1–12. doi: <https://doi.org/10.1002/9780470050118.ecse159>.

[35] J. H. Argyris and S. Kelsey, *Energy theorems and structural analysis*, vol. 60. Springer, 1960.

[36] B. R. Brooks, R. E. Brucoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. a Swaminathan, and M. Karplus, "CHARMM: a program for macromolecular

energy, minimization, and dynamics calculations,” *J. Comput. Chem.*, vol. 4, no. 2, pp. 187–217, 1983, doi: 10.1002/jcc.540040211.

[37] F. H. Stillinger and A. Rahman, “Improved simulation of liquid water by molecular dynamics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 60, no. 4, pp. 1545–1557, 1974, doi: 10.1063/1.1681229.

[38] M. Karplus and G. A. Petsko, “Molecular dynamics simulations in biology,” *Nature*, vol. 347, no. 6294, pp. 631–639, 1990, doi: 10.1038/347631a0.

[39] L. Kaufman and H. Bernstein, *Computer calculation of phase diagrams with special reference to refractory metals*, vol. 4. New York: Academic Press, 1970.

[40] P. J. Spencer, “A brief history of CALPHAD,” *Calphad*, vol. 32, no. 1, pp. 1–8, 2008, doi: 10.1016/j.calphad.2007.10.001.

[41] P. J. Spencer, “The origins, growth and current industrial impact of Calphad,” *Calphad*, vol. 79, p. 102489, 2022, doi: 10.1016/j.calphad.2022.102489.

[42] T. G. Chart, J. F. Counsell, G. P. Jones, W. Slough, and P. J. Spencer, “Provision and use of thermodynamic data for the solution of high-temperature practical problems,” *Int. Metall. Rev.*, vol. 20, no. 1, pp. 57–82, Jan. 1975, doi: 10.1179/imt1r.1975.20.1.57.

[43] I. Ansara, C. Bernard, L. Kaufman, and P. Spencer, “A comparison of calculated phase equilibria in selected ternary alloy systems using thermodynamic values derived from different models,” *Calphad*, vol. 2, no. 1, pp. 1–15, 1978, doi: 10.1016/0364-5916(78)90002-0.

[44] M. W. Qureshi *et al.*, “Predictive screening of phase stability in high-entropy ceramics,” *Mater. Adv.*, 2025, doi: 10.1039/D5MA00079C.

- [45] L. Kaufman and H. Nesor, "Calculation of quasibinary and quasiternary oxide systems - I," *Calphad*, vol. 2, no. 1, pp. 35–53, 1978, doi: 10.1016/0364-5916(78)90004-4.
- [46] M. Ilatovskaia and O. Fabrichnaya, "Thermodynamic assessment of the Al_2O_3 -MgO-TiO₂ system," *J. Alloys and Compd.*, vol. 790, pp. 1137–1148, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.03.046.
- [47] L. Ye *et al.*, "Thermodynamic descriptions of the Al_2O_3 -ZrO₂, Na₂O-ZrO₂, and Al_2O_3 -Na₂O-ZrO₂ systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 109, no. 1, p. e70472, 2026, doi: 10.1111/jace.70472.
- [48] J. Hauck, "Crystallography and phase relations of MeO-M₂O₃-TiO₂ systems (Me = Fe, Mg, Ni; M = Al, Cr, Fe)," *J. Solid State Chem.*, vol. 36, no. 1, pp. 52–65, 1981, doi: 10.1016/0022-4596(81)90191-2.
- [49] C. Schacht, *Refractories handbook*. CRC Press, 2004.
- [50] Y. C. Ko, "Role of spinel composition in the slag resistance of Al_2O_3 -spinel and Al_2O_3 -MgO castables," *Ceram. Int.*, vol. 28, no. 7, pp. 805–810, 2002, doi: 10.1016/S0272-8842(02)00046-9.
- [51] T. Xu, A. Pan, Z. Luo, X. Li, and S. Chen, "Damage mechanisms of Al_2O_3 -Cr₂O₃-ZrO₂ bricks in carbon black furnaces and concurrent inhibition of hexavalent chromium," *Ceram. Int.*, 2026, doi: 10.1016/j.ceramint.2026.01.033.
- [52] H. H. Al-Moameri, Z. M. Nahi, D. R. Rzaij, and N. T. Al-Sharify, "A review on the biomedical applications of alumina," *J. Eng. Sustain. Dev.*, vol. 24, no. 5, pp. 28–36, 2020, doi: 10.31272/jeasd.24.5.5.
- [53] Y. Sun *et al.*, "Recent advancements in alumina-based high-temperature insulating materials: Properties, applications, and future perspectives," *High Temp. Mater.*, vol. 2, no. 1, p. 10001, 2025, doi: 10.70322/htm.2025.10001.
- [54] A. Shanu, P. Sharma, and P. Dixit, "Micromachining of alumina ceramic for microsystems applications: A systematic review, challenges and future

opportunities,” *Mater. Manuf. Process.*, vol. 39, no. 7, pp. 892–924, 2024, doi: 10.1080/10426914.2023.2290244.

[55] C. T. Sousa, D. C. Leitao, M. P. Proenca, J. Ventura, A. M. Pereira, and J. P. Araujo, “Nanoporous alumina as templates for multifunctional applications,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 1, no. 3, 2014, doi: 10.1063/1.4893546.

[56] M. A. Khder, M. S. Adly, A. A. Ibrahim, E. A. El-Sharkawy, and A. I. Ahmed, “Waste to watt: A sustainable strategy of fabricating NiCoP-supported nanostructured alumina from recycled plastic and Al foil via MIL-53 (Al) metal organic framework for high-performance supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 663, p. 238811, 2026, doi: 10.1016/j.jpowsour.2025.238811.

[57] A. Hoque, A. Ullah, P. Joshi, B. S. Guiton, and N. T. Alvarez, “Spherical aluminum oxide nanoparticle synthesis and monolayer film assembly,” *J. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 17, pp. 7287–7302, 2023, doi: 10.1007/s10853-023-08428-0.

[58] R. K. Bishwas, Md. A. Alam, and S. A. Jahan, “Sustainable synthesis of nano-crystalline α -alumina from waste food packaging for efficient azithromycin removal,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 154, pp. 612–624, 2026, doi: 10.1016/j.jiec.2025.07.027.

[59] Y. Li, W. Wang, F. Qin, Z. Song, and W. Liu, “Synthesis of monodisperse spherical nano alumina by hydrothermal method and its mechanism study,” *Ceram. Int.*, vol. 50, no. 20, Part B, pp. 39467–39474, 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.07.323.

[60] T. Yamamura, Y. Hamazaki, T. Kaneshige, T. Toyoda, M. Nishi, and H. Kato, “Alumina-spinel castable refractories for steel teeming ladle,” *Taikabutsu Overseas*, vol. 12, no. 1, pp. 21–27, 1992.

[61] D. A. Brosnan, “Alumina-Silica Brick,” in *Refractories Handbook*, C. A. Schacht, Ed., 2004, pp. 79–108.

- [62] S. Kumar and R. Sarkar, "Alumina-spinel castable for steel ladles: An overview," *Int. J. App. Ceram. Tech.*, vol. 20, no. 1, pp. 410–423, Jan. 2023, doi: 10.1111/ijac.14213.
- [63] M. D. M. Innocentini, A. R. F. Pardo, V. C. Pandolfelli, B. A. Menegazzo, L. R. M. Bittencourt, and R. P. Rettore, "Permeability of high-alumina refractory castables based on various hydraulic binders," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, no. 6, pp. 1517–1521, 2002, doi: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00306.x.
- [64] R. Salomão, C. C. Arruda, V. C. Pandolfelli, and L. Fernandes, "Designing high-temperature thermal insulators based on densification-resistant *in situ* porous spinel," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 4, pp. 2923–2937, 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.12.014.
- [65] C. Hu, Y. Xu, Y. Li, and W. Yan, "Preparation of magnesia directly from brine $Mg(OH)_2$ and its performance optimization: The role of $ZrSiO_4$ additive," *J. Environ. Chem. Eng.*, p. 118214, 2025, doi: 10.1016/j.jece.2025.118214.
- [66] Z. Liu *et al.*, "Comprehensive review of the corrosion behavior of magnesia-based refractories by molten steel slag," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 145, pp. 123–143, 2025, doi: 10.1016/j.jiec.2024.10.075.
- [67] S. Sado, I. Jastrzębska, W. Zelik, and J. Szczerba, "Current state of application of machine learning for investigation of MgO-C refractories: A review," *Materials*, vol. 16, no. 23, p. 7396, Nov. 2023, doi: 10.3390/ma16237396.
- [68] J. Wei *et al.*, "Corrosion behavior of MgO-C refractories with Al_2O_3 -spinel addition by different low basicity slags," *Ceram. Int.*, vol. 51, no. 14, pp. 18439–18450, Jun. 2025, doi: 10.1016/j.ceramint.2025.02.024.
- [69] G. Wu *et al.*, "A comparative study on the microstructures and mechanical properties of a dense and a lightweight magnesia refractories," *J. Alloys and Compd.*, vol. 796, pp. 131–137, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.05.064.

- [70] Y. Zou *et al.*, "Pore evolution of microporous magnesia aggregates with the introduction of nano-sized MgO," *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 13, pp. 18513–18521, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.03.121.
- [71] R. Salomão, C. C. Arruda, V. C. Pandolfelli, and L. Fernandes, "Designing high-temperature thermal insulators based on densification-resistant *in situ* porous spinel," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 4, pp. 2923–2937, 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.12.014.
- [72] M. Pettauer, A. Baldermann, S. Eder, and M. Dietzel, "Hydration of MgO: Reaction kinetics and pH control on brucite crystal morphology," *Cryst. Growth Des.*, vol. 24, no. 7, pp. 3085–3092, 2024, doi: 10.1021/acs.cgd.4c00243.
- [73] R. A. Landy, "Magnesia refractories," in *Refractories Handbook*, C. A. Schacht, Ed., CRC Press, 2004, pp. 109–150.
- [74] M. A. L. Braulio, M. Rigaud, A. Buhr, C. Parr, and V. C. Pandolfelli, "Spinel-containing alumina-based refractory castables," *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 6, pp. 1705–1724, 2011, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.03.049.
- [75] Y. Qiu *et al.*, "Phase equilibria of MgO-Al₂O₃-TiO₂ system at 1600°C in air: Emphasis on pseudobrookite and spinel solid solution phases," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 105, no. 11, pp. 6953–6964, 2022, doi: 10.1111/jace.18642.
- [76] Y. Qiu *et al.*, "1700°C isothermal phase diagram of the MgO-Al₂O₃-TiO₂ system in air related to pseudobrookite and spinel ceramics," *J. Mater.*, vol. 75, no. 6, pp. 1982–1992, 2023, doi: 10.1007/s11837-022-05531-6.
- [77] E. Y. Sako, M. A. L. Braulio, E. Zinngrebe, S. R. Van Der Laan, and V. C. Pandolfelli, "Fundamentals and applications on *in situ* spinel formation mechanisms in Al₂O₃-MgO refractory castables," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 3, pp. 2243–2251, 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.10.074.
- [78] M. Mouiya *et al.*, "The stress-strain behavior of refractory microcracked aluminum titanate: The effect of zigzag microcracks and its modeling," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 106, no. 11, pp. 6995–7008, 2023, doi: 10.1111/jace.19325.

- [79] C. Liu, B. Tang, B. Chen, J. Shen, and S. Sun, "Corrosion mechanism of alumina-chromia refractory by $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ based slag from iron capture process of spent automotive catalyst," *JOM*, vol. 76, no. 5, pp. 2659–2668, 2024, doi: 10.1007/s11837-024-06497-3.
- [80] J. Zhao *et al.*, "A comparative study of corrosion behavior of MgO-based refractories in RH snorkels: MgO-sintered MgAl_2O_4 refractories and MgO-synthetic $\text{Mg}_{1.08}\text{Al}_{1.84}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_4$ refractories," *Ceram. Int.*, vol. 50, no. 13, pp. 24217–24232, 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.04.153.
- [81] R. Kusiorowski, "Effect of titanium oxide addition on magnesia refractories," *J. Aust. Ceram. Soc.*, vol. 56, no. 56, pp. 1583–1593, 2020, doi: 10.1007/s41779-020-00502-z/Published.
- [82] Q. Song, X. Zha, J. Shi, M. Gao, and Y. Ma, "Development of TiO_2 -doped MgO refractories with enhanced corrosion resistance for preparing high-purity nickel-based superalloys," *J. Mater. Res. Tech.*, vol. 35, pp. 402–415, Mar. 2025, doi: 10.1016/j.jmrt.2025.01.039.
- [83] F. Woermann, B. Brežny, and A. Muan, "Phase equilibria in the system MgO-iron oxide- TiO_2 in air," *Am. J. Sci.*, vol. 267-A, pp. 463–479, Jan. 1969, doi: 10.2475/001c.125318.
- [84] W. J. Yuan, C. J. Deng, and H. X. Zhu, "Effects of TiO_2 addition on the expansion behavior of alumina-magnesia refractory castables," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 162, pp. 724–733, 2015, doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.06.047.
- [85] R. M. Khattab, S. B. Hanna, M. F. Zawrah, and L. G. Girgis, "Alumina-zircon refractory materials for lining of the basin of glass furnaces: Effect of processing technique and TiO_2 addition," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 1, pp. 1623–1629, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2014.09.100.
- [86] A. Khaskhoussi, L. Calabrese, J. Bouaziz, and E. Proverbio, "Effect of TiO_2 addition on microstructure of zirconia/alumina sintered ceramics," *Ceram.*

Int., vol. 43, no. 13, pp. 10392–10402, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2017.05.074.

[87] R. D. Bagley, I. B. Cutler, and D. L. Johnson, “Effect of TiO_2 on initial sintering of Al_2O_3 ,” J. Am. Ceram. Soc., vol. 53, no. 3, pp. 136–141, 1970, doi: 10.1111/J.1151-2916.1970.TB12055.X.

[88] S. Lahiri, S. Sinhamahapatra, H. S. Tripathi, and K. Dana, “Rationalizing the role of magnesia and titania on sintering of α -alumina,” Ceram. Int., vol. 42, no. 14, pp. 15405–15413, Nov. 2016, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2016.06.189.

[89] S. Zhang, X. Zhang, W. Liu, X. Lv, C. Bai, and L. Wang, “Relationship between structure and viscosity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ slag,” J. Non-Cryst. Solids, vol. 402, pp. 214–222, 2014, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.06.006.

[90] W. Chen, A. Shui, Q. Shan, J. Lian, C. Wang, and J. Li, “The influence of different additives on microstructure and mechanical properties of aluminum titanate ceramics,” Ceram. Int., vol. 47, no. 1, pp. 1169–1176, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.08.234.

[91] J. Zhao *et al.*, “Sintering behavior and microstructure of $(1-x)\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-}x\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ spinel solid solutions prepared by isostructural heterogeneous nucleation,” Ceram. Int., vol. 49, no. 8, pp. 12551–12562, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.12.116.

[92] A. M. Abyzov, “Aluminum oxide and alumina ceramics (review) Part 1 - Properties of Al_2O_3 and commercial production of dispersed Al_2O_3 ,” Refract. Indust. Ceram., vol. 60, no. 1, pp. 24–32, 2019, doi: 10.1007/s11148-019-00304-2.

[93] Y.-M. Chiang and W. D. Kingery, “Grain-boundary migration in nonstoichiometric solid solutions of magnesium aluminate spinel: I, Grain growth studies,” J. Am. Ceram. Soc., vol. 72, no. 2, pp. 271–277, Feb. 1989, doi: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb06113.x.

- [94] A. M. Alper, R. N. McNally, P. H. Ribbe, and R. C. Doman, "The system MgO–MgAl₂O₄," J. Am. Ceram. Soc., vol. 45, no. 6, pp. 263–268, Jun. 1962, doi: 10.1111/j.1151-2916.1962.tb11141.x.
- [95] S. K. Roy and R. L. Coble, "Solubilities of magnesia, titania, and magnesium titanate in aluminum oxide," J. Am. Ceram. Soc., vol. 51, no. 1, pp. 1–6, Jan. 1968, doi: 10.1111/j.1151-2916.1966.tb13316.x-i1.
- [96] I.-H. Jung, S. A. Deckerov, and A. D. Pelton, "Critical thermodynamic evaluation and optimization of the MgO–Al₂O₃, CaO–MgO–Al₂O₃, and MgO–Al₂O₃–SiO₂ systems," J. Ph. Equilib. Diffus., vol. 25, no. 4, pp. 329–345, 2004, doi: 10.1007/s11669-004-0151-4.
- [97] B. Hallstedt, "Thermodynamic assessment of the system MgO–Al₂O₃," J. Am. Ceram. Soc., vol. 75, no. 6, pp. 1497–1507, Jun. 1992, doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb04216.x.
- [98] H. J. Seifert, A. Kussmaul, and F. Aldinger, "Phase equilibria and diffusion paths in the Ti–Al–O–N system," J. Alloys Compd., vol. 317–318, pp. 19–25, 2001, doi: 10.1016/S0925-8388(00)01409-2.
- [99] D. D. Gulamova and M. Sarkisova, "Reaction of aluminium and titanium oxides at high temperatures," Inorg. Mater., vol. 25, no. 5, pp. 671–676, 1989.
- [100] M. Ilatovskaia, G. Savinykh, and O. Fabrichnaya, "Thermodynamic description of the Ti–Al–O system based on experimental data," J. Ph. Equilib. Diffus., vol. 38, no. 3, pp. 175–184, 2017, doi: 10.1007/s11669-016-0509-4.
- [101] L. Ye *et al.*, "Critical evaluation and thermodynamic assessment of the Al₂O₃–TiO₂–CaO ternary system," Ceram. Int., vol. 50, no. 21, Part A, pp. 41349–41363, 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.07.446.
- [102] L. W. Coughanour and V. A. DeProse, "Phase equilibria in the system MgO–TiO₂," J. Res. Natl. Bureau Stand., vol. 51, no. 2, p. 85, 1953.

- [103] M. A. Rouf, A. H. Cooper, and H. B. Bell, "A study of phase equilibria in system CaO-MgO-TiO₂," *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, vol. 68, no. 6, p. 263, 1969.
- [104] B. A. Wechsler and A. Navrotsky, "Thermodynamics and structural chemistry of compounds in the system MgO-TiO₂," *J. Solid State Chem.*, vol. 55, no. 2, pp. 165–180, 1984, doi: 10.1016/0022-4596(84)90262-7.
- [105] Y. Qiu *et al.*, "Re-experimental determination phase equilibria in the CaO-SiO₂-TiO₂ system at 1300–1400°C in air," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 109, no. 1, Jan. 2026, doi: 10.1111/jace.70452.
- [106] M. Jiao, Y. Zhang, G. Pei, Z. Li, and X. Lv, "Phase equilibrium of the Fe₂O₃-TiO₂ system," *Mater. & Des.*, vol. 253, p. 113945, 2025, doi: 10.1016/j.matdes.2025.113945.
- [107] G. X. Qiu, D. J. Miao, X. L. Wei, C. Bai, and X. M. Li, "Effect of MgO/Al₂O₃ and CaO/SiO₂ on the metallurgical properties of CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-TiO₂ slag," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 585, p. 121545, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.121545.
- [108] P. Boden and F. P. Glasser, "Phase relationships in system MgO-Al₂O₃-TiO₂," *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, vol. 72, no. 5, pp. 215–220, 1973.
- [109] T. Zienert and O. Fabrichnaya, "Thermodynamic assessment and experiments in the system MgO-Al₂O₃," *Calphad*, vol. 40, pp. 1–9, 2013, doi: 10.1016/j.calphad.2012.10.001.
- [110] G. Eriksson, A. D. Pelton, E. Woermann, and A. Ender, "Measurement and thermodynamic evaluation of phase equilibria in the Fe-Ti-O system," *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 100, no. 11, pp. 1839–1849, 1996, doi: 10.1002/bbpc.1996100114.

- [111] Y.-B. Kang, I.-H. Jung, and H.-G. Lee, "Critical thermodynamic evaluation and optimization of the MnO–TiO₂–Ti₂O₃ system," *Calphad*, vol. 30, no. 3, pp. 235–247, 2006, doi: 10.1016/j.calphad.2006.05.001.
- [112] G. Lambotte and P. Chartand, "Thermodynamic assessment of the alumina-sodium oxide-silica using the modified quasichemical model," in CRCT, Département de Génie Chimique, École Polytechnique de Montréal, Québec, Canada, 2007.
- [113] G. Lambotte and P. Chartrand, "Thermodynamic modeling of the (Al₂O₃+Na₂O), (Al₂O₃+Na₂O+SiO₂), and (Al₂O₃+Na₂O+AlF₃+NaF) systems," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 57, pp. 306–334, Feb. 2013, doi: 10.1016/J.JCT.2012.09.002.
- [114] C. W. Bale *et al.*, "FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016," *Calphad*, vol. 55, pp. 1–19, 2016.
- [115] D. Kavić, M. Bernhard, R. Rössler, L. Schalk, and C. Bernhard, "Enhanced temperature prediction in ladle furnace steel refining: Hybrid process modeling based on computational thermodynamics and statistical learning methods," *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 56, no. 5, pp. 5682–5699, 2025, doi: 10.1007/s11663-025-03715-4.
- [116] R. Sarkar, *Refractory technology: fundamentals and applications*, Second edition. Boca Raton: CRC Press, 2023.
- [117] J. Ossandón, L. Voisin, and C. Pizarro, "The effect of clay minerals on fayalite slag structure and refractory brick wear during copper smelting," *Minerals*, vol. 12, no. 11, p. 1431, 2022, doi: 10.3390/min12111431.
- [118] I. Jastrzębska, "Preparation and properties of fayalite (Fe₂SiO₄) synthetic copper slags with Fe/SiO₂ ratios from 1.5 to 2.3," *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 56, no. 6, pp. 7059–7079, 2025, doi: 10.1007/s11663-025-03828-w.
- [119] R. Trauchessec, J.-M. Mechling, A. Lecomte, A. Roux, and B. Le Rolland, "Hydration of ordinary Portland cement and calcium sulfoaluminate

cement blends,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 56, pp. 106–114, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.11.005.

[120] B. Lothenbach and F. Winnefeld, “Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 2, pp. 209–226, Feb. 2006, doi: 10.1016/j.cemconres.2005.03.001.

[121] L. Zhou, J. Xu, M. Allix, and X. Kuang, “Development of melilite-type oxide ion conductors,” *The Chemical Record*, vol. 20, no. 10, pp. 1117–1128, 2020, doi: 10.1002/tcr.202000069).

[122] X. Kuang *et al.*, “Interstitial oxide ion conductivity in the layered tetrahedral network melilite structure,” *Nature Mater.*, vol. 7, no. 6, pp. 498–504, 2008, doi: 10.1038/nmat2201.

[123] S. Bidwai and A. Shivarkar, “Refractory material market size, share and trends 2025 to 2034,” 2025.

[124] R. C. Bradt, “Fracture of refractories,” in *Refractories handbook*, vol. 178, Taylor & Francis, 2004, pp. 11–38.

[125] P. J. M. Monteiro, S. A. Miller, and A. Horvath, “Towards sustainable concrete,” *Nature Mater.*, vol. 16, no. 7, pp. 698–699, 2017, doi: 10.1038/nmat4930.

[126] S. Prakasan, S. Palaniappan, and R. Gettu, “Study of energy use and CO₂ emissions in the manufacturing of clinker and cement,” *J. Inst. Eng. (India): Series A*, vol. 101, no. 1, pp. 221–232, 2020, doi: 10.1007/s40030-019-00409-4.

[127] I. N. York and I. Europe, “Concrete needs to lose its colossal carbon footprint,” *Nature*, vol. 597, no. 7878, pp. 593–594, 2021.

[128] Cement Industry Federation, “Cement industry & emissions,” 2020. [Online]. Available: <https://cement.org.au/sustainability/climate-change/>

- [129] A. P. Luz, T. Santos, J. Medeiros, and V. C. Pandolfelli, "Thermal shock damage evaluation of refractory castables via hot elastic modulus measurements," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 6, pp. 6189–6197, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.01.038.
- [130] Q. Song, X. Zha, J. Shi, M. Gao, and Y. Ma, "Development of TiO₂-doped MgO refractories with enhanced corrosion resistance for preparing high-purity nickel-based superalloys," *J. Mater. Res. Tech.*, vol. 35, pp. 402–415, Mar. 2025, doi: 10.1016/j.jmrt.2025.01.039.
- [131] R. P. Racher, R. W. McConnell, and A. Buhr, "Magnesium aluminate spinel raw materials for high performance refractories for steel ladles," in *43rd Conference of Metallurgists*, 2004, pp. 1–13.
- [132] S.-K. Chen, M.-Y. Cheng, S.-J. Lin, and Y.-C. Ko, "Thermal characteristics of Al₂O₃–MgO and Al₂O₃–spinel castables for steel ladles," *Ceram. Int.*, vol. 28, no. 7, pp. 811–817, 2002, doi: 10.1016/S0272-8842(02)00047-0.
- [133] S. M. Wiederhorn, "Brittle fracture and toughening mechanisms in ceramics," *Ann. Rev. Mater. Sci.*, vol. 14, no. 1, pp. 373–403, 1984, doi: 10.1146/annurev.ms.14.080184.002105.
- [134] G. Bayer, "Thermal expansion characteristics and stability of pseudobrookite-type compounds, Me₃O₅," *J. Less Common Met.*, vol. 24, no. 2, pp. 129–138, 1971, doi: 10.1016/0022-5088(71)90091-9.
- [135] J. A. P. Sardelli, O. H. Borges, C. Pagliosa Neto, and V. C. Pandolfelli, "Is the in-situ ZnAl₂O₄ formation an alternative for magnesia-alumina spinel zero-carbon shaped refractories?," *Ceram. Int.*, vol. 49, no. 17, pp. 28643–28650, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2023.06.119.
- [136] Y. Belrhiti *et al.*, "Investigation of the impact of micro-cracks on fracture behavior of magnesia products using wedge splitting test and digital image

correlation,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 2, pp. 823–829, 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.001.

[137] N. Schmitt, A. Burr, Y. Berthaud, and J. Poirier, “Micromechanics applied to the thermal shock behavior of refractory ceramics,” *Mech. Mater.*, vol. 34, pp. 725–747, 2002, doi: 10.1016/S0167-6636(02)00156-4.

[138] B. Luchini, V. F. Sciuti, R. A. Angélico, R. B. Canto, and V. C. Pandolfelli, “Thermal expansion mismatch inter-inclusion cracking in ceramic systems,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 10, pp. 12512–12515, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.05.013.

[139] D. P. H. Hasselman, “Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 52, no. 11, pp. 600–604, 1969, doi: 10.1111/j.1151-2916.1969.tb15848.x.

[140] D. Gruber, M. Sistaninia, C. Fasching, and O. Kolednik, “Thermal shock resistance of magnesia spinel refractories - Investigation with the concept of configurational forces,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 16, pp. 4301–4308, 2016, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.001.

[141] Q. Wan *et al.*, “Effect of aggregate on aggregate/spinel matrix bonding interface and mechanical performance of lightweight spinel-bonded refractory,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 11, pp. 18362–18365, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.04.095.

[142] A. G. Evans, “Microfracture from thermal expansion anisotropy - I. Single phase systems,” *Acta Metall.*, vol. 26, no. 12, pp. 1845–1853, 1978, doi: 10.1016/0001-6160(78)90097-4.

[143] E. Litovsky, T. Gambaryan-Roisman, M. Shapiro, and A. Shavit, “Effect of grain thermal expansion mismatch on thermal conductivity of porous ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 4, pp. 994–1000, 1999, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01865.x.

- [144] Y. Rong *et al.*, “High-performance alumina composite ceramics with brick-and-mortar structure derived from microsphere,” *Int. J. Ceram. Eng. & Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 1–2, 2025, doi: 10.1002/ces2.70002.
- [145] J. Wang and R. Stevens, “Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics,” *J. Mater. Sci.*, vol. 24, pp. 3421–3440, 1989, doi: 10.1007/BF02385721.
- [146] P. Gehre, C. G. Aneziris, D. Veres, C. Parr, H. Fryda, and M. Neuroth, “Improved spinel-containing refractory castables for slagging gasifiers,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 6, pp. 1077–1086, 2013, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.11.011.
- [147] H. Yin, K. Gao, Q. Wan, Y. Xin, Y. Tang, and H. Yuan, “A comparative study on the slag resistance of dense corundum-spinel refractory and lightweight corundum-spinel refractory with density gradient,” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 15, pp. 21310–21318, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.04.138.
- [148] S. Samadi, S. Jin, D. Gruber, and H. Harmuth, “Thermomechanical finite element modeling of steel ladle containing alumina spinel refractory lining,” *Finite Elem. Anal. Des.*, vol. 206, p. 103762, 2022, doi: 10.1016/j.finel.2022.103762.
- [149] G. Bayer, “Thermal expansion of oxide compounds with spinel structure,” *Thermochim. Acta*, vol. 3, no. 6, pp. 421–426, 1972, doi: 10.1016/0040-6031(72)85001-9.
- [150] A. Ratle, V. C. Pandolfelli, C. Allaire, and M. Rigaud, “Correlation between thermal shock and mechanical impact resistance of refractories,” *Brit. Ceram. Transactions*, vol. 96, no. 6, pp. 225–230, 1997.
- [151] T. M. Souza, A. P. Luz, M. A. M. Brito, and V. C. Pandolfelli, “*In situ* elastic modulus evaluation of Al₂O₃–MgO refractory castables,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 1, pp. 1699–1707, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.07.066.

- [152] J. B. Wachtman Jr and D. G. Lam Jr, "Young's modulus of various refractory materials as a function of temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 42, no. 5, pp. 254–260, May 1959, doi: 10.1111/j.1151-2916.1959.tb15462.x.
- [153] P. Gehre, M. M. Mata, and C. G. Aneziris, "Synthesis and properties of $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ -containing ceramic materials," *J. Alloys Compd.*, vol. 776, pp. 116–122, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.10.197.
- [154] P. E. D. Morgan and M. S. Koutsoutis, "Phase studies concerning sintering in aluminas doped with Ti^{4+} ," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 68, no. 6, pp. C–156, 1985, doi: 10.1111/j.1151-2916.1985.tb15226.x.
- [155] O. H. Borges, L. G. Pacífico, L. B. Nascimento, L. O. Z. Falsetti, and V. C. Pandolfelli, "Microstructure design of insulating ceramic refractories via Kirkendall effect and dealloying-inspired selective volatilization," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 46, no. 1, p. 117729, Jan. 2026, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117729.
- [156] J. Fruhstorfer, L. Schöttler, S. Dudczig, G. Schmidt, P. Gehre, and C. G. Aneziris, "Erosion and corrosion of alumina refractory by ingot casting steels," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 5, pp. 1299–1306, 2016, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.038.
- [157] L. Xu, M. Chen, X. L. Yin, N. Wang, and L. Liu, "Effect of TiO_2 addition on the sintering densification and mechanical properties of MgAl_2O_4 - CaAl_4O_7 - $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ composite," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 8, pp. 9844–9850, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.03.082.
- [158] S. Diamond, "Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials," *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 10, pp. 1517–1525, Oct. 2000, doi: 10.1016/S0008-8846(00)00370-7.