

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

DESENVOLVIMENTO DE REFRATÁRIOS ESPINELIZADOS AVANÇADOS
ECO-AMIGÁVEIS EM SUBSTITUIÇÃO AOS MATERIAIS CONTENDO CROMO

Otávio Henrique Borges

São Carlos - SP

2025

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

**DESENVOLVIMENTO DE REFRATÁRIOS ESPINELIZADOS AVANÇADOS
ECO-AMIGÁVEIS EM SUBSTITUIÇÃO AOS MATERIAIS CONTENDO CROMO**

Otávio Henrique Borges

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

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Agências Financiadoras: CAPES (88887.512569/2020-00 e 88887.600984/2021-00); FAPESP (2021/00114-2 e 2023/00386-8).

São Carlos-SP

2025

VITAE

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2020).

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2018).



Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Otávio Henrique Borges, realizada em 19/02/2025.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli (UFSCar)

Prof. Dr. Edson Roberto Leite (UFSCar)

Prof. Dr. Francisco Gil Coury (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Pagliosa Neto (RHI Magnesita)

Prof. Dr. Paschoal Bonadia Neto (Bonatech Solutions)

AGRADECIMENTOS

Concluir este doutorado é uma realização que não teria sido possível sem o suporte de tantas pessoas e instituições que fizeram parte desta jornada.

À minha família (Artur, Cleonira, Nayara e Irene), sou eternamente grato pelo suporte ao longo de toda a minha vida. Vocês sempre acreditaram no meu potencial, investindo não apenas para que eu tivesse boas oportunidades, mas também em compreender minhas dificuldades e me ajudar a superá-las. Sei que tudo isso exigiu sacrifícios – emocionais e financeiros –, e esta conquista é, em grande parte, reflexo do papel essencial que vocês desempenharam na minha vida. Espero que este momento simbolize o quanto sou grato a vocês e o impacto que tiveram no meu caminho.

À minha esposa (Luana), não há palavras suficientes para expressar minha gratidão por tudo que fez e faz por mim. Foi ao seu lado que me tornei mais responsável, um pouco menos inseguro e passei a ter a certeza de que poderia contar sempre contigo. De montagem de *coffee breaks* à correção de texto, passando por previa de apresentação e até mesmo auxílio com as atividades da nossa casa e da nossa filha pet (Aurora), não teria conseguido chegar até aqui sem você. Ter-lhe ao meu lado é um privilégio imenso, e espero que saiba o quanto valorizo seu apoio e auxílio diários. Te amo muito!

À Luciana, Juvenal, Valdecila e Vinícius, agradeço por me colherem desde 2013, me dando todo o apoio e torcendo por mim a cada nova conquista. Sou muito grato por ter encontrado pessoas tão boas e especiais, que hoje posso chamar de minha família também.

Ao meu orientador (Victor), desde as primeiras aulas de PMTMMC, quando tivemos nosso primeiro contato, fiquei impressionado com sua dedicação aos alunos. Não coincidentemente, no final daquele semestre, eu já estava planejando o mestrado que iniciaria com o senhor. O GEMM sempre teve a fama de ser um lugar de alta cobrança e, de fato, a adaptação não foi fácil, mas em nenhuma das minhas experiências profissionais anteriores me senti tão amparado e assistido. Apesar de exigente, o senhor sempre foi muito cuidadoso e sensível para saber o momento de elogiar e o de dar mais uma apertada no parafuso. Ao longo destes últimos anos minha admiração pelo senhor só aumentou. Cada vez mais percebi todo empenho que o senhor tem com cada

um de seus alunos, bem como as abdições e sacrifícios que faz para conseguir desempenhar suas atividades com excelência. Espero que tenha sentido, da minha parte, reconhecimento e retribuição por toda esta sua dedicação! Espero, também, que nossas interações e parcerias transcendam este período de pós-graduação e possamos continuar colaborando por muitos anos ainda.

Aos colegas de trabalho, sou profundamente grato por todas as amizades e parcerias que se formaram durante este percurso. Mesmo sabendo da alta probabilidade de me esquecer de alguns nomes importantes, gostaria de agradecer nominalmente ao Tiago Jr., Dona Sônia, Binotto, Walter, Thiago Ferreira, Guilherme, Prof^a. Vânia, Prof. Anchieta, Prof. Francisco Coury, Murilo, Matheus, Bruno, Felipe, Eduardo e Delne. Adicionalmente, gostaria de agradecer especialmente aos meus grandes amigos Luís Otávio (que além de amigo também um grande parceiro de trabalho), Ana Clara, César e Paula.

Às empresas e instituições parceiras envolvidas no desenvolvimento desta tese, em especial à RHI Magnesita, TU Freiberg, FIRE (*Federation for International Refractory Research and Education*), CAPES e FAPESP, deixo meu mais sincero agradecimento. No entanto, como as relações acontecem sempre por meio de pessoas, quero agradecer nominalmente a José Álvaro, Barbara, Carlos, Paschoal, Francisco López, Dickson, Enrico, Jana Hubáková e Prof. Christos Aneziris, que foram fundamentais para o desenvolvimento desta tese.

Agradece-se, em específico:

À FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processos nº 21/00114-2 e 23/00386-8.

À CAPES/PROEX - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior/Programa de Excelência Acadêmica pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processos nº 88887.512569/2020-00 e 88887.600984/2021-00.

À Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

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

RESUMO

Até os anos 1990, a utilização de agregados eletrofundidos de magnésia-cromo (AEMC) era largamente difundida para uso em revestimentos refratários aplicados na indústria do aço. Apesar da eficiência e baixo custo, descobriu-se que este material gera resíduos tóxicos, assim, a utilização de refratários contendo espinélio (MgAl_2O_4) se consolidou como principal alternativa, porém seu custo e desempenho ainda não se equipararam. Deste modo, a presente tese combinou ferramentas computacionais e experimentais para projetar e avaliar composições atóxicas, focando em suas propriedades termomecânicas, químicas e microestruturais. Inicialmente, investigou-se a substituição do MgO por ZnO como aditivo formador de espinélio em concretos refratários aluminosos. Seu uso promoveu o fortalecimento mecânico em temperaturas intermediárias e a formação antecipada do espinélio de zinco (ZnAl_2O_4). Contudo, o efeito Kirkendall gerou porosidade na interface dos agregados de alumina, destacando a necessidade de ajustes para aplicações siderúrgicas. Adicionalmente, a introdução de óxido de zinco permitiu a sinterização assistida por micro-ondas deste material, que se mostrou uma alternativa eficiente à rota convencional, resultando em propriedades mecânicas aprimoradas e maior economia energética. Entretanto, a volatilização de zinco acima de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ revelou as limitações de seu uso em ambientes redutores. Deste modo, optou-se pelo estudo aprofundado dos AEMC. Inspirados nos achados, quatro composições livres de cromo foram projetadas e produzidas por eletrofusão ou sinterização, ambas em escala laboratorial. Testes de dilatometria e condutividade térmica também foram realizados, demonstrando desempenho promissor das novas composições, além da possibilidade de engenheirar suas propriedades a partir de pequenos ajustes composicionais. Por fim, o interesse industrial nos resultados obtidos nesta tese possibilitou a parceria com uma empresa multinacional fabricante de refratários. Decorrente deste trabalho conjunto, testes em escala piloto estão sendo conduzidos visando a geração de tecnologia industrialmente aplicável e capaz de auxiliar a redução dos impactos ambientais relacionados à utilização de refratários contendo cromo.

Palavras-chave: Espinélio; ZnO ; AEMC; Refratários; Termodinâmica; Toxicidade.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF ADVANCED ECO-FRIENDLY SPINEL-CONTAINING MATERIALS TO REPLACE CHROMITE-BASED REFRACTORIES

Until the 1990s, the use of electrofused magnesia-chrome aggregates (EMCA) was widespread in refractory linings for the steel industry. Despite their efficiency and low cost, it was discovered that these materials generate toxic byproducts. Consequently, spinel-containing refractories (MgAl_2O_4) emerged as the main alternative, though their cost and performance have not yet reached equivalent levels. This thesis combined computational and experimental tools to design and evaluate non-toxic compositions, focusing on their thermomechanical, chemical and microstructural properties. Initially, the substitution of MgO with ZnO as a spinel-forming additive in alumina-based refractory castables was investigated. Its use enhanced the mechanical strength at intermediate temperatures and induced the early formation of zinc spinel (ZnAl_2O_4). However, the Kirkendall effect induced porosity at the alumina aggregate interfaces, highlighting the need for adjustments for steelmaking applications. Additionally, the introduction of zinc oxide enabled microwave-assisted sintering of these materials, an efficient alternative to conventional methods, leading to improved mechanical properties and greater energy efficiency. Nonetheless, zinc volatilization above $1300\text{ }^\circ\text{C}$ revealed its limitations in reducing environments. Therefore, the study focused on deeper characterizing the EMCA. Inspired by the findings, four chromium-free compositions were designed and produced via fusion or sintering, both at a laboratory scale. Dilatometry and thermal conductivity tests demonstrated the promising performance of the novel compositions and the potential to tailor their properties through minor compositional adjustments. Finally, the industrial interest in the results of this thesis enabled a partnership with a multinational refractory manufacturer. In collaboration, pilot-scale tests are currently being conducted to develop industry-applicable technology capable of reducing the environmental impact associated with chromium-containing refractories.

Keywords: Spinel; ZnO ; EMCA; Refractories; Thermodynamic; Eco-friendliness.

PUBLICAÇÕES

- **Artigos científicos publicados em periódicos internacionais (Qualis A1)**

BORGES, O.H.; WULF, R.; ANEZIRIS, C.G.; PANDOLFELLI, V.C. Impact of atmospheric conditions on the high-temperature thermal conductivity of novel chromium-free refractory materials. Submetido ao *Journal of the American Ceramic Society*.

BORGES, O.H.; ANEZIRIS, C.G.; PANDOLFELLI, V.C. Assessing and tailoring the dilatometric profile of novel chromium-free refractory raw materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 108, p. 20271-20282. 2025. <https://doi.org/10.1111/jace.20271>

ZIENERT T.; BORGES, O.H.; PANDOLFELLI, V.C.; ANEZIRIS, C.G. Thermal expansion of electrofused MgO-based spinel systems containing Fe₂O₃, Al₂O₃-Fe₂O₃, Al₂O₃-Cr₂O₃-Fe₂O₃ and Al₂O₃-NiO-Fe₂O₃. *Crystals*, 15(3), p. 220-250. 2025. <https://doi.org/10.3390/cryst15030220>.

BORGES, O.H.; COURRY, F.G.; BRACHHOLD, N.; ANEZIRIS, C.G.; PANDOLFELLI, V.C. Designing eco-friendly alternative microstructures for magnesia-chromium aggregates. *Journal of the American Ceramic Society*, 107, p. 8704-8715. 2024. <https://doi.org/10.1111/jace.20084>

BORGES, O.H.; FALSETTI, L.O.Z.; SOUZA, D.A.; LÓPEZ, F.; PANDOLFELLI, V.C. Alkali-based components as slag fluidizers in steelmaking processes: A thermodynamic assessment. *Ceramics International* 50(2-A), p. 3281-3285. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.059>

NATH, M.; XU, T.; PANDOLFELLI, V.C; BORGES, O.H.; LIAO, N.; LI, Y. Stabilizing Cr³⁺ in a mixture of solid solution phases for high-temperature applications. *Journal of the European Ceramic Society* 44(6), p. 4121-4129. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.12.088>

BORGES, O.H.; COURY, F.G.; MUCHE, D.N.F.; PANDOLFELLI, V.C. Eco-friendly design of complex refractory aggregates as alternatives to the magnesia-chromite ones. *Journal of the European Ceramic Society* 43(14), p. 6536-6549. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.06.023>

BORGES, O.H.; CARDOSO, A.L.F.; MOREIRA, M.H.; KLEIN-GUNNEWIEK, R.F.; PANDOLFELLI, V.C. Conventional and microwave-assisted sintering of ZnO-containing CAC-bonded alumina-based refractory castables. *Journal of the European Ceramic Society* 43(14), p. 6562-6570. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.06.063>

SARDELLI, J.A.; BORGES, O.H.; PAGLIOSA NETO, C.; PANDOLFELLI, V.C. Is the *in-situ* ZnAl₂O₄ formation an alternative for magnesia-alumina spinel zero-carbon shaped refractories? *Ceramics International* 49(17-b), p. 28643-28650. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.119>

BORGES, O.H.; SARDELLI, J.A.; PAGLIOSA NETO, C.; da LUZ, A.P.; PANDOLFELLI, V.C. ZnO and MgO as inducers of spinel-like phase formation on alumina-based castables. *Journal of the European Ceramic Society* 42(15), p. 7335-7342. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.08.030>

PINTO, V.S.; da LUZ, A.P.; BORGES, O.H.; PANDOLFELLI, V.C. Binder effect on ZnAl₂O₄-containing high-alumina refractory castables. *Ceramics International* 48(8), p.11401-11409. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.363>

- **Trabalhos completos publicados em anais de congressos internacionais**

BORGES, O.H.; COURY, F.G.; SARDELLI, J.A.P.; PAGLIOSA NETO, C.; PANDOLFELLI, V.C. Novel eco-friendly MgO-based aggregates: the road from concept to pilot-scale. In: 43º Congresso da Associação Latino-Americana de Fabricantes de Refratários, ALAFAR, Lima - Perú, 2024.

REITMANN, B.; BORGES, O.H.; FALSETTI, L.O.Z.; PAGLIOSA NETO, C.; PANDOLFELLI, V.C. Flexible refractory castables based on Al₂O₃-MgO-TiO₂ system: the role of pseudobrookite and intermediary spinels. In: 43º Congresso da Associação Latino-Americana de Fabricantes de Refratários, ALAFAR, Lima - Perú, 2024.

SARDELLI, J.A.P.; BORGES, O.H.; PAGLIOSA NETO, C.; PANDOLFELLI, V.C. Al_2O_3 -MgO-ZnO complex spinel compositions: physical and thermomechanical effects on alumina-based refractories. In: 43º Congresso da Associação Latino-Americana de Fabricantes de Refratários, ALAFAR, Lima - Perú, 2024.

FALSETTI, L.O.Z.; SOUZA, D.A.; BORGES, O.H.; LÓPEZ, F.; PANDOLFELLI, V.C. Assessing the effects of using alternative slag fluidizers in secondary steelmaking. In: 52º Seminário de Aciaria, Fundição e Metalurgia de Não-Ferrosos, São Paulo, 2023. ISSN: 2594-5300 p. 695-708. 2024. <https://doi.org/10.5151/2594-5300-39930>

BORGES, O.H.; COURRY, F.G.; MUCHE, D.N.F.; PANDOLFELLI, V.C. Designing eco-friendly alternative to the magnesia-chromite aggregates. In: Unified International Technical Conference of Refractories, UNITECR, Frankfurt, 2023.

BORGES, O.H.; CARDOSO, A.L.F.; MOREIRA, M.H.; KLEIN-GUNNEWIEK, R.F.; PANDOLFELLI, V.C. Microwave sintering of ZnO-containing *in-situ* spinelized alumina-based castables. In: Unified International Technical Conference of Refractories, UNITECR, Frankfurt, 2023.

BORGES, O.H.; SARDELLI, J.A.; PAGLIOSA NETO, C.; PANDOLFELLI, V.C. ZnO as an inducer of spinel-like phase formation on alumina-based castables. In: Unified International Technical Conference of Refractories, UNITECR, Chicago, 2022.

BORGES, O.H.; SARDELLI, J.A.; PAGLIOSA NETO, C.; PANDOLFELLI, V.C. *In-situ* spinelization role played by ZnO and MgO on Al_2O_3 -based castables. In: International Colloquium on Refractories, Aachen, 2022.

SARDELLI, J.A.; BORGES, O.H.; PAGLIOSA NETO, C.; PANDOLFELLI, V.C. *In-situ* Al_2O_3 -MgO and Al_2O_3 -ZnO spinel formation: the Kinkerdall effect on physical and mechanical properties. In: International Colloquium on Refractories, Aachen, 2022.

BORGES, O.H.; CARDOSO, L.F.; MOREIRA, M.H.; KLEIN-GUNNEWIEK, R.F.; PANDOLFELLI, V.C. Microwave sintering applied to CAC-bonded alumina-based castables containing ZnO. In: 42º Congresso da Associação Latino-Americana de Fabricantes de Refratários, ALAFAR, Foz do Iguaçu, 2022.

BORGES, O.H.; SARDELLI, J.A.; PAGLIOSA NETO, C.; PANDOLFELLI, V.C. *In situ spinelization of ZnO-containing Al₂O₃-based castables*. In: 42º Congresso da Associação Latino-Americana de Fabricantes de Refratários, ALAFAR, Foz do Iguaçu, 2022.

SARDELLI, J.A.; BORGES, O.H.; PAGLIOSA NETO, C.; PANDOLFELLI, V.C. *In-situ Al₂O₃-MgO and Al₂O₃-ZnO spinel formation: the Kinkerdall effect on physical and thermomechanical properties*. In: 42º Congresso da Associação Latino-Americana de Fabricantes de Refratários, ALAFAR, Foz do Iguaçu, 2022.

- **Trabalhos completos publicados em anais de congressos nacionais**

BORGES, O.H.; COURRY, F.G.; PANDOLFELLI, V.C. Refratários 5.0 - Teoria, simulação e avaliação de novas matérias primas refratárias sintéticas eco-amigáveis, visando a substituição do cromo em composições contendo MgO. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, CBC, Santos-SP, 2024.

BORGES, O.H.; CARDOSO, L.F.; MOREIRA, M.H.; KLEIN-GUNNEWIEK, R.F.; PANDOLFELLI, V.C. Oportunidades e desafios da utilização de micro-ondas para sinterizar concretos refratários aluminosos. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, CBC, Santos-SP, 2024.

BORGES, O.H.; SCHMIDT, G.; ANEZIRIS, C.G.; PANDOLFELLI, V.C. Desvendando a geometria oculta do espinélio em composições atóxicas alternativas ao agregado eletrofundido de magnésia-cromo. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, CBC, Santos-SP, 2024.

PREMIAÇÕES

- Latin-American Refractory Congress Award – 3rd Place, Latin-American Refractory Association, Lima, Perú, 2024.
- First Place in the Basic Science Division's Ceramographic Competition, Scanning Electron Microscopy category, The American Ceramic Society, 2024.
- Excellent Oral Presentation, 7th International Postgraduates Seminar on Refractories, Wuhan University of Technology, 2024.
- Melhor trabalho na categoria pós-graduando, 68º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Associação Brasileira de Cerâmica, 2024.
- Best graduate work on ceramics presented at the New Frontiers in Materials Engineering Seminar, PPGCEM – UFSCar, 2024.
- 3º lugar no XXII Concurso MetMat de Fotomicrografias de Metalurgia e Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Poli-USP), 2024.
- Excellent Oral Presentation, 6th International Postgraduates Seminar on Refractories, Wuhan University of Technology, 2023.
- Poster Contest - Winner of the 3rd place, FIRE-ECERS summer school for students and industrialists, European Ceramic Society, 2022.
- Latin-American Refractory Congress Award - 1st Place, Latin-American Refractory Association, Foz do Iguaçu, Brazil, 2022.
- Latin-American Refractory Congress Award – 2nd Place, Latin-American Refractory Association, Foz do Iguaçu, Brazil, 2022.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT	v
PUBLICAÇÕES.....	vi
PREMIAÇÕES	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
ÍNDICE DE TABELAS.....	xxii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
CAPÍTULO 2 – CONTEXTUALIZAÇÃO SOBRE A IMPORTÂNCIA DAS CERÂMICAS REFRAATÁRIAS E O PANORAMA DA UTILIZAÇÃO DE CROMO ...	6
2.1 Os materiais e o desenvolvimento humano	6
2.2 Os materiais refratários e suas classificações	11
2.3 Refratários pré-formados e monolíticos	12
2.4 As fases do tipo espinélio e sua aplicação em materiais refratários ..	15
2.5 Refratários contendo cromo	17
CAPÍTULO 3 – ZnO COMO INDUTOR ALTERNATIVO AO MgO NA FORMAÇÃO <i>IN-SITU</i> DE ESPINÉLIO EM CONCRETOS ALUMINOSOS	20
3.1 Introdução	20
3.2 Revisão bibliográfica.....	20
3.2.1 O sistema MgO-Al ₂ O ₃	20
3.2.2 O Sistema ZnO-Al ₂ O ₃	26
3.3 Materiais e métodos.....	29
3.4 Resultados e discussões	32
3.5 Conclusões	44

CAPÍTULO 4 – COMPARAÇÃO ENTRE SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL E ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DE CONCRETOS CONTENDO ZnO.....	46
4.1 Introdução com síntese dos conceitos fundamentais.....	46
4.2 Materiais e métodos.....	49
4.3 Resultados e discussões	52
4.4 Conclusões	66
CAPÍTULO 5 – PROJETO DE AGREGADOS REFRAATÓRIOS COMPLEXOS ECO-AMIGAVEIS COMO ALTERNATIVAS AOS DE MAGNÉSIA-CROMO	68
5.1 Introdução	68
5.2 Revisão bibliográfica.....	68
5.2.1 Conceitos relacionados às cerâmicas de composição complexa....	68
5.2.2 Descritores	75
5.2.3 Simulações quantum-físicas.....	79
5.2.4 Cálculos termodinâmicos.....	81
5.3 Materiais e métodos.....	83
5.4 Resultados e discussões	86
5.5 Conclusões	107
CAPÍTULO 6 – COMPREENDENDO E ENGENHARANDO A MICROESTRUTURA DOS AGREGADOS ELETROFUNDIDOS ATÓXICOS	109
6.1 Introdução com síntese dos conceitos fundamentais.....	109
6.2 Materiais e métodos.....	110
6.3 Resultados e discussões	111
6.4 Conclusões	125

CAPÍTULO 7 – AVALIAÇÃO DA ROTA DE SINTERIZAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE AGREGADOS ECO-AMIGÁVEIS E SUA POSTERIOR ANÁLISE DILATOMÉTRICA.....	126
7.1 Introdução com síntese dos conceitos fundamentais.....	126
7.2 Materiais e métodos.....	128
7.3 Resultados e discussões	130
7.4 Conclusões	147
CAPÍTULO 8 – AVALIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA EM ALTA TEMPERATURA DE AGREGADOS ECO-AMIGÁVEIS SINTERIZADOS.....	149
8.1 Introdução com síntese dos conceitos fundamentais.....	149
8.2 Materiais e métodos.....	151
8.3 Resultados e discussões	153
8.4 Conclusões	164
CAPÍTULO 9 – DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES.....	166
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	171
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	172
APÊNDICE 1.....	194
APÊNDICE 2.....	198
APÊNDICE 3.....	199
APÊNDICE 4.....	200
APÊNDICE 5.....	202
APÊNDICE 6.....	204
APÊNDICE 7.....	205
APÊNDICE 8.....	206
APÊNDICE 9.....	207
APÊNDICE 10.....	208

APÊNDICE 11	209
APÊNDICE 12	210
APÊNDICE 13	211
APÊNDICE 14	212

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Distribuição cronológica dos períodos de desenvolvimento humano entre 600.000 A.C. a 586 A.C., como proposto por Stevanovic [31]. Imagem adaptada de R. F. Navarro [30].	6
Figura 2.2: Demanda global por aço até 2050 discriminada pelo tipo de processo empregado em sua produção. A linha pontilhada demarca o limite entre os dados consolidados (2020) e os projetados. Imagem adaptada de [41].	8
Figura 2.3: Representação de um material refratário onde se veem agregados, partículas finas, aditivos e poros distribuídos ao longo do corpo cerâmico. Adaptado de [2].	12
Figura 2.4: Distribuição mundial do consumo de refratário monolíticos e pré-formados entre 2001 e 2021, bem como estimativas para 2033 [62,79].	14
Figura 2.5: (a) número de artigos (Web of Science) e patentes (Patentscope) referentes ao uso de fases do tipo espinélio em cerâmicas, encontrados pela expressão de busca (spinel*)AND((refractor*)OR(ceramic*)); (b) representação esquemática da estrutura cristalina do espinélio (adaptado de [2]); e (c) ilustração do grau de inversão da estrutura de espinélio (adaptado de [80]).	16
Figura 2.6: Microestrutura de um agregado de magnésia-cromo eletrofundidos analisado por microscopia óptica e eletrônica, da esquerda para a direita.	19
Figura 3.1: (a) diagrama de equilíbrio $MgO-Al_2O_3$ e (b) representação esquemática da estrutura cristalina do espinélio $MgAl_2O_4$ com destaque aos interstícios tetraédricos e octaédricos. Adaptados de [2].	21
Figura 3.2: Expansão linear de queima de concretos aluminosos contendo MgO . A contribuição das diferenças de densidade (linha tracejada) e da criação de porosidade (linha cheia) estão discriminadas. Adaptado de [2,12,17].	23
Figura 3.3: Representação esquemática da reação entre MgO e Al_2O_3 , mostrando o mecanismo de Wagner. Adaptado de [10].	24
Figura 3.4: Diagrama de equilíbrio (a) entre ZnO e Al_2O_3 , e (b) entre $MgAl_2O_4$ e $ZnAl_2O_4$, ambos simulado utilizando o software FactSage (v6.4, CRCT, Canada).	27
Figura 3.5: Módulo elástico em função da temperatura até 1400 °C. Cinco regiões são destacadas e descritas no texto.	33

Figura 3.6: Simulação termodinâmica da quantidade de líquido formada até 1500 °C. Suas composições químicas e viscosidades são apresentadas no Apêndice 1 (S1, S2, S3 e S4).	33
Figura 3.7: (a) Sinterabilidade assistida, e (b) taxa de expansão dos concretos. Dados para composições contendo MgO foram extraídos de [68].	35
Figura 3.8: Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos sistemas ZnO-Al ₂ O ₃ (vermelho) e MgO-Al ₂ O ₃ (verde) até 1500 °C, sob uma taxa de 20 °C.min ⁻¹	36
Figura 3.9: Fração de espinélios formados em função da temperatura para os concretos refratários contendo ZnO (vermelho) e MgO (verde).	36
Figura 3.10: Diagrama de fases dos sistemas Al ₂ O ₃ -MgO e Al ₂ O ₃ -ZnO obtido por termodinâmica computacional.	38
Figura 3.11: Mudanças dimensionais lineares e porosidade dos concretos refratários contendo ZnO e MgO após a queima na temperatura indicada por 5 h. Dados para composições contendo MgO foram extraídos de [68].	39
Figura 3.12: Representação ilustrativa do cálculo feito para estimar a variação volumétrica (ΔV) devido à formação de MgAl ₂ O ₄ ou ZnAl ₂ O ₄ a partir dos precursores óxidos.	40
Figura 3.13: Módulo de ruptura a frio avaliado pelo teste de flexão em 3 pontos. Cada composição foi queimada na temperatura indicada por 5 h. Dados para composições contendo MgO foram extraídos de [68] e usados como referência.	41
Figura 3.14: Resistência ao dano por choque térmico ($\Delta T = 1000$ °C) para amostras queimadas a 1500 °C por 5 h. Os valores absolutos são mostrados em (a), enquanto (b) mostra a porcentagem do módulo elástico retido. Dados para composições contendo MgO foram extraídos de [68] e usados como referência.	42
Figura 3.15: Avaliações microestruturais (BSE) dos concretos refratários contendo MgO e ZnO ligados com 6 %-p de CAC ou HA, após tratamento térmico a 1500 °C por 5 h. Setas vermelhas indicam vazios provavelmente gerados pelo efeito Kirkendall. Imagens das composições contendo MgO extraídas de [68].	43

Figura 4.1: Interação das micro-ondas com diferentes tipos de materiais. Adaptado de [135] e [136].	48
Figura 4.2: (a) Porosidade aberta e total, e (b) módulo de elasticidade e módulo de ruptura a frio para refratários sinterizados por métodos convencional (EF) e por micro-ondas (MW).	53
Figura 4.3: (a) Potência e (b) energia gastas por cada amostra durante a sinterização no forno elétrico convencional (1500 °C / 5 h) ou no equipamento de micro-ondas (1300 °C / 5 h).	55
Figura 4.4: Microestrutura das amostras sinterizadas a 1150 °C, 1300 °C ou 1500 °C no forno elétrico (EF) por 5 horas ou no equipamento de micro-ondas (MW) por 15 minutos. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.	57
Figura 4.5:(a) Variação de massa após a queima e conteúdo mineralógico quantitativo medido por refinamento de Rietveld para (b) amostras aquecidas convencionalmente e (c) amostras sinterizadas por micro-ondas.	59
Figura 4.6: (a) pO_2 dentro da cavidade do equipamento de micro-ondas em função da temperatura e espessura resultante da zona de reação oxidativa do SiC; (b) imagem de diferentes peças de susceptores antes (como recebido) e após o tratamento por micro-ondas até 1500 °C por 15 min em atmosfera não controlada; (c) imagem da camada de SiO_2 formada na superfície do susceptor.....	61
Figura 4.7: Fração de gahnita da composição avaliada neste capítulo em função da temperatura e pO_2 , ambos calculados usando termodinâmica computacional.	62
Figura 4.8: Análises termogravimétricas de 25 °C até 1500 °C por 10 minutos de gahnita pré-sintetizada sob atmosferas oxidante ou redutora. Escalas de massa retida distintas estão representadas em (a) e (b).	64
Figura 4.9: Microestrutura (MEV) de amostras aquecidas no micro-ondas a 1500 °C por 15 minutos sob uma atmosfera controlada (Argônio, 1,5 L.min ⁻¹).	65
Figura 5.1: (a) valor de entropia configuracional calculado considerando sistemas contendo N elementos em função da concentração do N-ésimo elemento (X_N); e, (b) diagrama mostrando as interseções entre as diferentes classificações de sistemas de composição complexa. Adaptadas de [29].	70

- Figura 5.2: Esquema das diferentes aplicações para as quais cerâmicas de composição complexa vêm sendo estudadas. Adaptado de [29]. 71
- Figura 5.3: Ilustração do campo composicional em um material ternário formulado com base em diferentes filosofias de design. Adaptado de [163].....72
- Figura 5.4: Esquema ilustrativo para a seleção de materiais de composição complexa mostrando a interdependência das etapas de manufatura e a importância da utilização de métodos computacionais. Adaptado de [29]. 74
- Figura 5.5: Correlação entre a condutividade térmica (k) e o valor de parâmetro de desordem modificados para diferentes sistemas. Adaptado de [26]. 78
- Figura 5.6: Representação esquemática das diferentes técnicas de simulação, destacando as escalas de tamanho e os passos temporais que cada abordagem é capaz de prever. Adaptado de [177]..... 80
- Figura 5.7: Microestrutura do agregado eletrofundido de magnésia-cromo avaliada por estereomicroscopia..... 87
- Figura 5.8: Morfologia e mapeamento elemental da microestrutura do AEMC avaliada por MEV/EDS. A composição elemental destacada da matriz e dos precipitados é o valor médio de 10 regiões distintas. Esta imagem foi medalha de bronze no prêmio METMAT 2023, organizado pela escola politécnica da USP em parceria com a Gerdau, veja mais informações em <https://www.metmat.org/>. 88
- Figura 5.9: Diâmetro crítico simulado (d_c) para induzir trincas devido à incompatibilidade de expansão térmica em função de (a) $\Delta\alpha$ e u dos precipitados; (b) $\Delta\alpha$ e E dos precipitados; e (c) u e E , ambos dos precipitados..... 91
- Figura 5.10: Avaliação topológica realizada por microscopia confocal do AEMC após (a) polimento por íons de precisão ou (b) polimento vibratório. 92
- Figura 5.11: Imagem de EBSD obtida pela superposição de IQ e IPF do AEMC polido por vibração. As cores indicam a orientação cristalográfica da periclásio. Os defeitos intergranulares, trincas intragranulares orientadas e fendas triangulares são destacados como F, C e S, respectivamente. 93
- Figura 5.12: Representação cristalográfica do mecanismo de trincamento de Zener-Stroh, adaptado de [205]. O vetor representado pela seta cilíndrica está saindo do plano. 94

Figura 5.13: Caminho termodinâmico de solidificação do (a) AEMC e (b) sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ com 66,4 %-p de MgO , de 2800 °C até a temperatura ambiente. Os desenhos (c) apresentam uma representação esquemática da microestrutura em diferentes pontos da solidificação (I – IV) de ambas as composições..... 97

Figura 5.14: Diagrama de equilíbrio de (a) $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ e (b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ calculados usando o software FactSage e considerando $p\text{O}_2 = 0,21$ atm. As imagens mostram resultados para até 50 %-p de MgO 98

Figura 5.15: Representação dos indicadores-chave usados para selecionar sistemas promissores para mimetizar o AEMC. Para permitir melhor visualização, a composição $(\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2\text{O}_4$ foi utilizada como exemplo..... 99

Figura 5.16: (a) Amostra colocada dentro do equipamento MAM-1 após o processo de eletrofusão, e (b) amostras distintas antes (esquerda) e depois (direita) do recozimento a 1500 °C por 5 h..... 102

Figura 5.17: Perfil de difração de raios-X do AEMC e das composições de 1 a 4 após a eletrofusão e tratamento de recozimento. As regiões de 2θ próximas a 35,5 ° e 43 ° estão destacadas, pois compreendem os picos mais intensos de espinélio e periclásio, respectivamente..... 103

Figura 5.18: Imagens de elétrons retroespalhados de (a – c) comp. 1, (d – f) comp. 2, (g – i) comp. 3 e (j – l) comp. 4. As fases presentes em algumas regiões selecionadas (tabelas) foram avaliadas alimentando-se o cálculo termodinâmico com a composição elementar medida por EDS..... 106

Figura 6.1: Imagens mostrando a sobreposição do índice de qualidade (IQ) à identificação das fases (Ph) e ao diagrama de polo invertido (IPF). As fases em Ph+IQ são periclásio (laranja), espinélio (verde) e monticelita (azul).....113

Figura 6.2: Representação ilustrativa de (a) interfaces cristalográficas coerentes, incoerentes e semi-coerentes; (b) o desalinhamento – *misfit* – da rede cristalina na interface periclásio/espinélio; e (c) representação 2D da estrutura de oxigênio na célula unitária de ambas as fases. 116

Figura 6.3: (a) difratogramas de raios-X e (b) análise mineralógica quantitativa obtida pela técnica de refinamento de Rietveld..... 117

Figura 6.4: MEV da Comp. 1 destacando os precipitados alongados. O pós-processamento de EBSD foi empregado para traçar os planos (em vermelho) da família {100}..... 121

Figura 6.5: Imagens de elétrons secundários destacando a superfície atacada de um agregado da Composição 1. O ataque químico foi realizado em amostras previamente polidas, usando uma solução de HCl por 10 dias. 122

Figura 6.6: (a-b) microestrutura da Composição 1 com a incorporação de 3 %-p de Nb₂O₅ analisada por BSE e (c-d) perfil de EDS com quantificação ZAF de duas localidades, sendo A e B regiões de precipitado e matriz, respectivamente. 124

Figura 7.1: Composição química avaliada por FRX de amostras produzidas por eletrofusão ou sinterização convencional. Resultados obtidos em triplicata.....131

Figura 7.2: (a) Difratogramas de DRX e (b) mineralogia quantitativa para as amostras eletrofundidas ou sinterizadas. O leitor deve consultar o Apêndice 11 para conferir a composição do espinélio e periclásio calculadas em cada sistemas. 132

Figura 7.3: Imagens de elétrons retroespalhados de amostras eletrofundidas ou sinterizadas em diferentes ampliações. A fase de matriz é composta por periclásio, enquanto os precipitados mais brilhantes são feitos de espinélio.135

Figura 7.4: Porosidade aberta e fechada das amostras eletrofundidas ou sinterizadas a 1600 °C por 5 h..... 136

Figura 7.5: (a-e) Variação linear dimensional e (f-j) coeficiente de expansão térmica linear avaliados da temperatura ambiente até 1400 °C sob ar sintético e com taxas de aquecimento/resfriamento de 5 °C min⁻¹. As fases em equilíbrio na mesma faixa de temperatura (k-l) foram calculadas usando termodinâmica computacional (método CALPHAD, software FactSage 8.3). 139

Figura 7.6: (a) Calorimetria diferencial de varredura e (b) coeficiente de expansão térmica linear até 1400 °C sob ar sintético e taxas de aquecimento/resfriamento de 5 °C.min⁻¹. 142

Figura 7.7: Módulo elástico da Comp.1-sint. após ciclos térmicos subsequentes até 1400 °C sob ar sintético e taxas de aquecimento/resfriamento de 5 °C.min⁻¹. 143

Figura 7.8: Mapa de fases entre 1000 °C e 2000 °C quando até 5 %-mol de (a) Cr_2O_3 , (b) ZnO ou (c) TiO_2 são adicionados à Comp.1. Todos os cálculos foram realizados por termodinâmica computacional (software FactSage 8.3). 144

Figura 7.9: (a) Variação linear dimensional, (b) coeficiente de expansão térmica e (c) fração de fases em condições de equilíbrio da Comp.1-sint. dopada com 2 %-mol de TiO_2 . As mesmas condições descritas anteriormente foram utilizadas nestas análises. 146

Figura 8.1: Condutividade térmica das amostras sinterizadas (1600 °C / 5 h). Foram realizadas duas medições sequenciais, desde a temperatura ambiente até 1500 °C, e os dados foram registados durante (a) o primeiro aquecimento, (b) o primeiro resfriamento, (c) o segundo aquecimento e (d) o segundo resfriamento.....155

Figura 8.2: Condutividade térmica do Comp.1 conforme sinterizada (verde), após o tratamento térmico dentro da câmara de *laser flash* (azul) e, subsequentemente, após nova queima em atmosfera oxidante (vermelho). Todas as medições foram realizadas durante o processo de aquecimento.....156

Figura 8.3: Mapa de fases da Composição 1 calculado por termodinâmica computacional até 1600 °C, considerando: (a) atmosfera aberta, (b) atmosfera à base de argônio e presença de carbono sólido, e (c) sob argônio com uma razão fixa de CO_2/CO de 2,5. 158

Figura 8.4: Parâmetro de desordem de tamanho calculado de acordo com [26] e considerando a ocupação atômica prevista pela termodinâmica computacional. Os valores utilizados para esta análise podem ser encontrados no Apêndice 14..... 160

Figura 8.5: Imagens de BSE da Comp. 1 (a-b) antes e (c-e) após a análise de *laser flash*. Algumas avaliações de EDS também foram realizadas, e os resultados qualitativos e quantitativos estão apresentados em (f-g), respectivamente. 161

Figura 8.6: (a) Difractogramas de raios-X e (b) quantificação de fases pelo método de Rietveld de amostras da Comp. 1 antes e após a análise de *laser flash* (LFA)..... 163

Figura 9.1: Agregados antes e após o processo de produção (sinterização ou eletrofusão) realizado em escala piloto com o auxílio da empresa RHI Magnesita.....169

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Composição dos concretos refratários avaliados neste capítulo.....	30
Tabela 4.1: (a) Composição geral do concreto refratário utilizado e (b) nomenclatura usada para os diferentes métodos de aquecimento.....	51
Tabela 5.1: Composição dos sistemas selecionados como mais promissores e, portanto, produzidos experimentalmente em forno a arco elétrico laboratorial...	86
Tabela 5.2: Composição química (%-p) do agregado eletrofundido de magnésia-cromo (FMCR 18-20, $d_{50} = 3$ mm, Chenglong, Liaoyang, China) avaliada por fluorescência de raios-X.....	96
Tabela 5.3: Valores dos indicadores para o AEMC e as quatro composições livres de cromo mais promissoras para mimetizá-lo. A composição de cada formulação pode ser vista na Tabela 5.1.	100
Tabela 5.4: Perfil mineralógico quantitativo (em peso) calculado por meio do refinamento de Rietveld dos padrões de DRX.	103
Tabela 6.1: Parâmetro de rede das fases em cada composição, <i>misfit</i> médio ponderado e tamanho médio dos precipitados medido por MEV.	119
Tabela 7.1: Parâmetros de rede (Å) e densidade teórica (g.cm^{-3}) do periclásio e espinélio em diferentes amostras, e o <i>misfit</i> dos parâmetros de rede (%), todos calculados pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas de DRX.....	133
Tabela 7.2: Tamanho dos poros abertos das composições sinterizadas. Os valores d_{10} , d_{50} e d_{90} referem-se ao tamanho abaixo do qual estão 10 %-v, 50 %-v e 90 %-v dos poros, respectivamente.	137

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O desenvolvimento e a inovação no setor de materiais refratários são alvo de constante investimento devido à crescente demanda por (i) otimização dos custos operacionais das empresas, (ii) redução no consumo de insumos, e (iii) diminuição da geração de resíduos [1]. Neste cenário, grandes esforços se concentram no aprimoramento das cerâmicas empregadas em indústrias siderúrgicas, que consomem ~ 70 % de todos os refratários produzidos mundialmente [2]. Além disso, especial atenção é dada aos materiais que revestem os vasos de aciaria, que correspondem por 25 % dos custos associados àqueles utilizados na produção de aço em siderúrgicas integradas [2,3]. Estes equipamentos são responsáveis pelo processo de refino secundário dos aços, no qual se ajusta com precisão a composição e a temperatura do banho metálico [2,3]. Neste ambiente, o revestimento refratário é exposto a condições severas, tanto pelo emprego de altas temperaturas (podendo ultrapassar os 1700 °C), como pelo elevado tempo de residência do metal fundido e a presença de escórias agressivas [2].

Para suprir tais demandas, principalmente nos desgaseificadores Ruhrstahl Heraeus (RH), a utilização de refratários contendo cromo (seja na forma de óxido, para reagir com outras matérias-primas e espinelizar *in situ*, seja pré-reagido com MgO na forma de agregados eletrofundidos) foi amplamente empregada até meados de 1990 [2]. Junto com o MgO, a cromita $[(Fe,Mg)(Fe,Al,Cr)_2O_4]$ é a fase predominante nestes refratários. Esta última é um mineral que possui estrutura cristalina muito complexa, obtida pela combinação de diferentes tipos de espinélios (fases do tipo AB_2O_4 , onde A representa um cátion bivalente e B representa um trivalente) como a magnetita ($FeFe_2O_4$), ferrocromita ($FeCr_2O_4$), hercinita ($FeAl_2O_4$), magnesioferrita ($MgFe_2O_4$), pirocromita ($MgCr_2O_4$) e espinélio ($MgAl_2O_4$) [4]. Esta estrutura complexa, repleta de interstícios e vacâncias, permite a quase ilimitada formação de soluções sólidas, além da formação de tensões devido ao *mismatch* de coeficiente de dilatação térmica (α) com o MgO [4,5]. São justamente estas características que resultam nas propriedades de interesse dos refratários

contendo cromo. Por um lado, o *mismatch* de α promove microtrincamento na estrutura do material durante os ciclos térmicos, induzindo fenômenos de tenacificação [2]. Por outro, a grande possibilidade de diferentes íons entrarem na estrutura cristalina da cromita, formando soluções sólidas, resulta em uma excelente resistência à corrosão e à penetração [4–6].

Contudo, com o passar do tempo, identificou-se que o cromo presente nestes materiais pode se oxidar à Cr^{6+} , solúvel em água e muito nocivo à saúde humana e ao meio ambiente [7], fazendo com que agências reguladoras mundo a fora impusessem restrições ao uso desta classe de refratários. O caso europeu é um dos mais emblemáticos. Nos países do bloco, é responsabilidade dos fornecedores o recolhimento e destinação adequada dos resíduos [7], o que no caso dos materiais contendo cromo acarreta em elevado custo agregado, incentivando as empresas a encontrarem alternativas à sua utilização.

Neste sentido, nas últimas décadas, consolidou-se o uso de refratários contendo magnésia e carbono (MgO-C) na região da zona de escória das panelas siderúrgicas [8]. A elevada basicidade e estabilidade química da magnésia, somada à baixa molhabilidade e alta condutividade térmica do carbono, resultam em um refratário com grande resistência à corrosão por escórias básicas, ao desgaste e ao dano por choque-térmico [2,8]. Contudo, este material não é adequado para a utilização na zona de metal da panela devido (i) à migração do carbono do refratário para o fundido, que gera contaminações no produto final; e (ii) a sua alta condutividade térmica, que acarreta em redução no controle de temperatura do banho metálico e maior gasto energético [2]. Adicionalmente, os refratários contendo cromo ainda não encontram adequados substitutos em outras aplicações como nas zonas de transição e sinterização de fornos rotativos para a produção de cimento, equipamentos de refino metalúrgico, como o RH (Ruhrstahl-Heraeus), revestimento de fornos de lareira aberta e tijolos para fornos regeneradores utilizados na indústria vidreira [9].

A alternativa mais promissora e empregada para substituir os materiais contendo cromo na zona de metal dos vasos siderúrgicos são os refratários a base do espinélio alumina-magnésia (MgAl_2O_4 , também denominado MA) que

apresentam adequada resistência ao dano por choque térmico e à corrosão [3,10]. O espinélio MA é a única fase intermediária do diagrama de equilíbrio binário alumina-magnésia, permitindo, também, um amplo intervalo de solução sólida com os dois óxidos formadores [3]. A estrutura cristalina deste mineral é cubica e sua célula unitária é composta por 32 ânions de oxigênio, o que resulta em 32 interstícios octaédricos e 64 tetraédricos, contudo, os cátions Al^{3+} e Mg^{2+} ocupam apenas metade e um oitavo deles, respectivamente [2,11,12]. Assim, os interstícios não ocupados podem facilmente acomodar cátions provenientes do ambiente a que o material está exposto sem que este sofra alterações mineralógicas, o que é uma característica de materiais do tipo espinélio e dá origem a sua boa resistência à corrosão [5,6,10]. Contudo, problemas relacionados à hidratação do óxido de magnésio (empregado na produção deste tipo de refratário), a alta temperatura de formação do espinélio MA ($> 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) e a não equiparação das propriedades deste material com a dos refratários contendo cromo levam à procura por novos sistemas capazes de melhor atender às necessidades da indústria siderúrgica, resultando em ganhos de produtividade e reduções de custo e de impactos ambientais.

Dentre as diversas fases do tipo espinélio existentes, uma que parece muito promissora para este tipo de aplicação é o espinélio formado pela reação entre Al_2O_3 e ZnO , denominado gahnita (ZnAl_2O_4 , ou ZA) [13–16]. Este mineral é previsto no diagrama de equilíbrio Al_2O_3 - ZnO , apresenta elevado ponto de fusão ($> 1900\text{ }^{\circ}\text{C}$) [17,18], forma solução sólida com uma ampla quantidade de alumina [19], apresenta baixo coeficiente de expansão térmica, pode ser obtido em temperaturas inferiores a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, apresenta alta interação com ondas eletromagnéticas no comprimento das micro-ondas [20–22], e é produzido a partir da reação de óxidos atóxicos, baratos e comercialmente disponíveis [15,23]. Adicionalmente, uma nova classe de cerâmicas, chamadas de cerâmicas de composição complexa (CCC) [24,25], vem despertando crescente interesse científico e tecnológico devido à suas propriedades inusuais, como baixa condutividade térmica aliada à resistência mecânica adequada, alto módulo elástico associado à resistência ao dano por choque térmico, além de elevada refratariedade e inércia química [26–29]. As CCCs podem ser obtidas

por diferentes rotas de processamento e possuem variadas estruturas cristalinas, como estrutura do tipo espinélio. Contudo, o quase ilimitado número de combinações possíveis torna a formulação deste tipo de material um desafio impossível de ser resolvido sem o auxílio de ferramentas computacionais que maximizem nossa capacidade de propor, com adequado nível de acuracidade, composições promissoras para uma dada aplicação [24,29].

Na presente tese de doutorado, em que se objetivou a produção de refratários espinelizados avançados eco-amigáveis em substituição aos materiais contendo cromo, avaliou-se o papel da adição de ZnO em substituição ao MgO em concretos a base de alumina e apresentando cimento de aluminato de cálcio ou alumina hidratável como ligante. Para compreender os efeitos trazido por estas adições de ZnO ao refratário aluminoso, foram caracterizados aspectos físicos, químicos, termodinâmicos, cinéticos e mecânicos de cada composição. O efeito do método de sinterização também foi investigado por meio da comparação entre o processo realizado em fornos elétricos convencionais ou via aquecimento por micro-ondas. A comparação entre ambas as técnicas de queima ocorreu tanto a nível das propriedades que promovem ao corpo cerâmico, quanto da eficiência energética relacionada ao seu uso.

Adicionalmente, visando propor substitutos aos agregados eletrofundidos de magnésia-cromo – outra fonte de cromo largamente utilizada comercialmente em refratários para siderurgia –, estudou-se cerâmicas de composição complexa que mimetizem a estrutura e propriedade de tais agregados, porém sem adições deste óxido nocivo ao meio ambiente. Para tanto, avaliou-se modelos capazes de prever composições promissoras e, para algumas formulações selecionadas, amostras eletrofundidas foram produzidas e caracterizadas, de modo a avaliar a acuracidade dos modelos utilizados e a viabilidade do uso deste tipo de material em substituição aos agregados contendo cromo.

Em suma, a presente tese teve como objetivos:

- (i) O estudo dos sistemas cerâmicos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-MgO}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-MgO-CaO}$ visando o desenvolvimento de concretos refratários avançados – ligados com cimento de aluminato de cálcio ou alumina hidratável –, compostos por diferentes tipos de espinélios (ZA, ou MA) formados *in-situ*.
- (ii) A comparação entre as técnicas de sinterização convencional (em fornos elétricos) e por micro-ondas aplicadas à concretos refratários contendo ZnO, avaliando tanto as propriedades resultantes quanto a eficiência energética relacionada a cada uma das técnicas.
- (iii) O aprofundamento dos conhecimentos a respeito dos mecanismos responsáveis pelas propriedades dos agregados eletrofundidos de magnésia-cromo, buscando formas de mimetizar tais propriedades em materiais livres de cromo.
- (iv) O desenvolvimento de metodologias computacionais voltadas à formulação de cerâmicas de composição complexa (CCC) visando sua utilização em substituição aos agregados eletrofundidos de magnésia-cromo.
- (v) A produção, via eletrofusão, e caracterização de agregados compostos destas cerâmicas de composição complexa tanto para validar os modelos computacionais propostos como para avaliar a factibilidade de seu emprego industrial visando substituir os agregados eletrofundidos contendo cromo.

CAPÍTULO 2 – CONTEXTUALIZAÇÃO SOBRE A IMPORTÂNCIA DAS CERÂMICAS REFRATÁRIAS E O PANORAMA DA UTILIZAÇÃO DE CROMO

2.1 Os materiais e o desenvolvimento humano

A criação, processamento e utilização de novos materiais sempre esteve diretamente atrelada ao grau de desenvolvimento das civilizações humanas [30]. Não coincidentemente, diversos períodos da história foram marcados e são nomeados em alusão aos materiais dominados naquela época [31]. Por basearem-se em achados arqueológicos, a datação de tais períodos traz consigo algum grau de incerteza e, por isto, não existe unanimidade a respeito do início e término exato de cada um destes [30,32]. Contudo, o consenso no meio científico é de que a classificação dos períodos cronológicos seja como o apresentado na Figura 2.1 [30,31]. A Idade da Pedra, que também pode ser subdividida entre pedra lascada e pedra polida (em clara referência ao processamento deste material), compreende o período de 600.000 A.C. a 14.600 A.C., seguido pela Idade da Argila, do Cobre, do Bronze e do Ferro, até 3.300 A.C., 1200 A.C. e 586 A.C., respectivamente.



Figura 2.1: Distribuição cronológica dos períodos de desenvolvimento humano entre 600.000 A.C. a 586 A.C., como proposto por Stevanovic [31]. Imagem adaptada de R. F. Navarro [30].

A utilização de cada um destes tipos de materiais trouxe, ao grupo que dominou a tecnologia de sua produção, diversas vantagens estratégicas, visto que estes novos materiais se destinavam, primeiramente, a fins bélicos e, só depois, passavam a ter um uso generalizado [33,34]. Assim como atualmente, prosperava o grupo que detinha o conhecimento das tecnologias de produção dos materiais considerados estratégicos. Um claro exemplo histórico da relação entre as técnicas de produção de novos materiais (materiais estratégicos) e a superioridade do grupo que detinha tais conhecimentos é o domínio do Ocidente

pelo Império Islâmico durante os séculos VII e VIII [30]. Apesar de contar com numeroso contingente de soldados, as incursões cristãs deste período – posteriormente denominadas de cruzadas – foram em sua maioria fracassadas, resultando em grandes baixas por parte dos exércitos cristãos que lutavam com espadas de bronze contra os soldados mulçumanos armados com artefatos produzidos em aço¹ [30,34].

Após 586 A.C., nomes sem alusão aos materiais dominados em um determinado período da história passaram a ser adotados, como é o caso da Idade Média e Idade Moderna. Contudo, a revolução trazida pela eletrônica e pela computação fez surgir, nas últimas décadas, a hipótese de denominar o período que estamos vivendo hoje como a Idade do Silício, em referência ao material-base utilizado na fabricação de microprocessadores [30,33,35]. Independentemente de esta classificação se estabelecer ou não no meio científico, é clara a correlação entre desenvolvimento e domínio do processamento de novos materiais capazes de atender mais eficaz e eficientemente as demandas da civilização humana.

Neste contexto, uma das classes de grande destaque entre os materiais estratégicos é a dos aços. Utilizados em diversas aplicações, como na construção civil, produção de equipamentos (de canetas à automóveis), fabricação de armamento bélico e confecção de vasos e tubulações utilizadas na indústria petroquímica, os aços são considerados primordiais para sustentar as cadeias produtivas como concebidas na atualidade [36,37]. Não obstante, a quantidade de aço consumida por cada país é utilizada como indicador de seu desenvolvimento econômico. Assim, tendo em vista que projeções atualizadas preveem um crescimento global do PIB na ordem de 2 % ao ano até 2050, a demanda por aço deve continuar aumentando consistentemente nas próximas décadas [38–40]. De fato, a consultoria britânica Rethink Energy Research e a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico, em relatórios publicados recentemente, preveem um aumento na produção mundial por aço da ordem de 50 % até 2050, puxado principalmente pela demanda de China e

¹ Especula-se que esta superioridade Islâmica, trazida pelo uso de armamentos produzidos em aço, frente aos exércitos cristãos, que possuíam armas confeccionadas em bronze, tenha dado origem à expressão: “não tem cristão que aguente!”.

Índia [40,41]. Não obstante, mesmo com as incertezas sobre se tal aumento da demanda por aço se concretizará ou não, é fato que o mercado tem requerido aços com cada vez mais puros e com elevado controle microestrutural e químico, o que torna crescente o uso de equipamentos como os desgaseificadores RH (principal consumidor dos refratários cromo-magnesianos) em sua produção.

Adicionalmente, como pode ser visto na Figura 2.2, caso haja aumento na demanda de aço, o acréscimo em sua produção virá na esteira de uma alteração gradual, porém constante, dos processos relacionados à sua obtenção, visando a redução de impactos ambientais, especialmente a emissão de gás carbônico. Sem alterações significativas nas tecnologias atuais, até 2050, a indústria siderúrgica – que responde hoje por ~ 7 % das emissões globais – lançaria na atmosfera mais de 60 % da quantidade de carbono tolerável pelo planeta para evitar seu aquecimento em mais de 1,5 °C [42]. Neste sentido, diversas multinacionais produtoras e consumidoras de aço assumiram compromissos públicos de se tornarem carbono-neutras até 2050, impulsionando a mudança das rotas de processamento convencionais para outras menos poluentes [43–45].

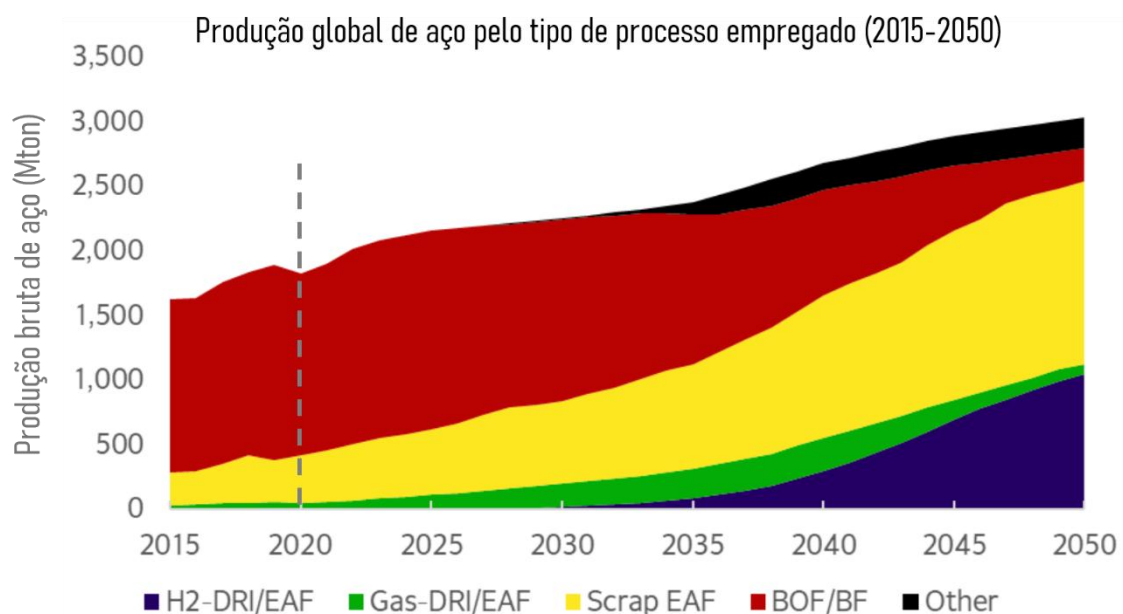


Figura 2.2: Demanda global por aço até 2050 discriminada pelo tipo de processo empregado em sua produção. A linha pontilhada demarca o limite entre os dados consolidados (2020) e os projetados. Imagem adaptada de [41].

Atualmente, o processo mais utilizado para a fabricação de aço (correspondendo a mais de 3 em cada 4 toneladas produzidas mundialmente e representado em vermelho na Figura 2.2) envolve a redução do minério de ferro pela ação de fontes de carbono em altos-fornos (BF, na sigla em inglês), obtendo-se, assim, o ferro-gusa [41]. Este último, rico em carbono, é levado a um forno de oxigênio básico (Basic Oxygen Furnace, ou BOF) no qual oxida-se a maior parte do carbono presente no ferro-gusa, tornando-o aço que depois pode seguir para outros refinamentos secundários [43].

Por utilizar uma grande quantidade de carbono advindo de fontes não-renováveis (em especial o coque de petróleo e carvão mineral), este processo emite uma grande quantidade de dióxido de carbono [44] que, caso não seja manejado (capturado, estocado e/ou reutilizado, CCUS na sigla em inglês), é lançado na atmosfera. Contudo, o grande desafio atual da estratégia de CCUS é qual destinação dar à enorme quantidade de gases gerada na siderurgia [46]. Se, por um lado, a estocagem de CO₂ em poços exauridos de petróleo se assemelha mais a uma solução provisória, não sendo bem vista por especialistas e pela opinião pública, encontrar aplicações capazes de consumir tal volume de gases, como no cultivo de algas ou em processos químicos, ainda não foi possível [47–49].

Assim, grande atenção tem sido dada à procura por processos alternativos ao BOF/BF. Uma destas alternativas que, apesar de incipiente, já está sendo utilizada industrialmente na produção de aço é a fusão de sucata de aço em fornos de eletrofusão por arco elétrico (Scrap EAF, no termo em inglês) em substituição ao minério de ferro [45,46]. Deste modo, evitam-se as emissões de gás carbônico relacionadas à redução do óxido de ferro (também chamadas de primárias), restando apenas as possíveis emissões relacionadas à geração de energia que alimenta o forno a arco elétrico (chamadas de secundárias). Porém, a utilização de sucata – além de demandar uma logística mais complexa devido à separação e transporte do resíduo até a planta de beneficiamento, limitando sua disponibilidade – implica em maior quantidade de contaminantes, intoleráveis para algumas aplicações [46,47]. Assim, esta é uma tendência

apontada pelos estudos mais recentes (ver Figura 2.2), surgem como alternativas a utilização de processos que promovam a redução direta do minério de ferro (Direct Reduction of Iron, DRI na sigla em inglês) [45,50,51].

Neste tipo de processo, em vez de utilizar fontes de carbono, como o coque e carvão, gases, como metano (CH_4), amônia (NH_3) ou hidrogênio (H_2), são empregados para reduzir o óxido de ferro, presente no minério, em ferro metálico (chamado neste processo de ferro-esponja) [50,52]. Diferentemente do que ocorre em altos-fornos, a reação de redução do metal ocorre em estado-sólido e sob temperaturas intermediárias, entre 800 °C e 1200 °C. O ferro-esponja obtido por este processo é, então, conduzido à fornos a arco elétrico, para que seja fundido, passe por refino secundário e dê origem ao aço desejado [52]. Apesar de mais ecológico que o processo de BOF/BF, os processos do tipo DRI/EAF apenas são carbono-neutros se utilizados energia elétrica e gases redutores produzidos por rotas não emissoras de CO_2 , como energia eólica e hidrogênio verde², respectivamente [47,48].

Contudo, a despeito da rota empregada, quer utilizando altos-fornos ou a redução direta, especial atenção deve ser dada aos materiais responsáveis por suportar o processo produtivo dos aços que, além de bastante complexo, requerendo o emprego de diferentes equipamentos (como canais de corrida, carro-torpedo, panela de aço e desgaseificadores), também ocorre em elevadas temperaturas e sob variadas solicitações físico-químicas e termomecânicas, como erosão, corrosão e choque térmico [53–55]. Tal material, que serve de base não só para a indústria siderúrgica, mas para todas as outras que operam processos em alta temperatura (cimentícia, química, vidreira, etc.), é conhecido como cerâmica refratária ou apenas refratário [56,57]. A utilização correta deste tipo de material é capaz não só de gerar ganhos na qualidade dos produtos fabricados

² A classificação do hidrogênio por cores não se refere a diferenças composicionais que eventualmente poderiam alterar a cor dos gases. Na verdade, este é um sistema para designar a forma como o gás hidrogênio foi produzido. Apenas para exemplificar, o hidrogênio cinza se refere ao gás obtido a partir da queima de combustíveis fósseis, o azul também é produzido por combustíveis fósseis, porém empregam-se técnicas de CCUS para evitar a emissão de CO_2 na atmosfera, já o verde é produzido por eletrolisadores alimentados unicamente por fontes renováveis de energia, resultando em um gás, de fato, carbono-neutro.

com sua utilização, mas, principalmente, de aumentar a eficiência dos processos industriais de modo a reduzir seu custo e impacto ambiental [44,53].

2.2 Os materiais refratários e suas classificações

A norma ASTM C-71 define como refratário todo material não-metálico capaz de ser aplicado em sistemas que operem em temperaturas acima de 1000 °F (538 °C). Outra definição, um pouco mais completa, é a de que os refratários são cerâmicas técnicas, normalmente polifásicas e inorgânicas, policristalinas e capazes de manter suas propriedades funcionais (sejam elas mecânicas ou não) mesmo quando expostas a elevadas temperaturas e condições severas de uso. Contudo, estas definições são bastante generalistas, não conseguindo abarcar a complexidade desta que é uma classe de materiais repleta de subdivisões e especificidades [58].

A depender do critério que se escolha, os materiais refratários podem ser classificados em diferentes grupos. Quanto à temperatura máxima de uso, pode-se discriminá-los entre materiais para temperatura intermediária (até 1000 °C), alta temperatura (até 2000 °C) e ultra alta temperatura (acima de 2000 °C); quanto à densidade, tem-se isolantes térmicos – cuja porosidade é superior a 40 % – e refratários densos, usados, em geral, na face de trabalho do revestimento; e, quanto à rota de tratamento térmico, tem-se materiais sinterizados e fundidos. O pH e a forma de conformação também podem ser utilizados para classificar os refratários. No primeiro caso, temos composições ácidas, básicas e anfóteras, como é o caso dos óxidos de silício, magnésio e alumínio, respectivamente. Já no segundo, tem-se materiais pré-formados (tijolos) e monolíticos (concretos) [4,5,59–61].

Estas são apenas algumas das muitas classificações que podem ser empregadas aos materiais refratários, o que é um reflexo da ampla gama de aplicação a que se destina esta classe de materiais. Como mencionado nas seções anteriores, esta tese é focada em materiais aplicáveis à indústria siderúrgica, que consome mais de 70 % de todos os refratários produzidos anualmente [57,62,63]. Neste sentido, este trabalho se focou no estudo de

refratários densos, monolíticos (concretos) e resistentes a alta temperatura. Assim, a revisão bibliográfica aqui apresentada, versará sobre tópicos pertinentes a este contexto.

2.3 Refratários pré-formados e monolíticos

De forma geral, tanto os concretos (monolíticos), quanto os tijolos (pré-formados) refratários são constituídos de forma similares: uma matriz de partículas finas (< 100 micron), que preenche os espaços vazios deixados por grãos grosseiros, chamados de agregados e que podem chegar a tamanhos da ordem de centímetros [2]. É justamente na matriz do material refratário que ocorrem a maior parte das reações físico-químicas, sejam elas de sinterização, corrosão ou mesmo formação *in-situ* de novas fases [64,65]. Além destes dois componentes (matriz e agregados), o refratário também é composto de alguns aditivos, como ligantes (adicionados para promover maior resistência mecânica antes do processo de sinterização) e dispersantes (responsáveis por evitar a aglomeração das partículas cerâmicas e, assim, reduzir possíveis defeitos de empacotamento e a quantidade de água necessária à sua produção) [66–68]. Um esquema da distribuição destes componentes pode ser visto na Figura 2.3. Dentre eles, temos que tipicamente as partículas finas compõem entre 5 a 40 %-p dos materiais refratários comercialmente utilizados, os ligantes entre 50 a 2 %-p, os dispersantes menos de 1 %-p, e os agregados grosseiros entre 40 e 80 %-p [69].

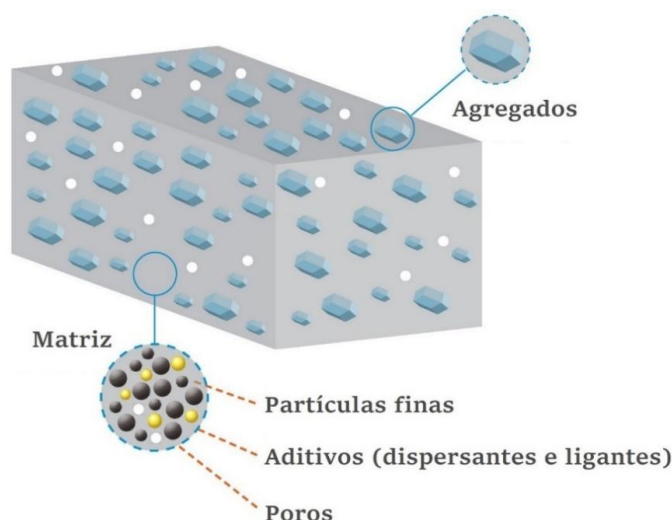


Figura 2.3: Representação de um material refratário onde se veem agregados, partículas finas, aditivos e poros distribuídos ao longo do corpo cerâmico [2].

Analizando apenas a resistência mecânica (σ_f) das cerâmicas refratárias, o que pode ser feito por meio do modelo desenvolvido por Griffith – e aprimorado por Irwin – considerando o equacionamento de energia em trincas isoladas presentes em um sólido frágil submetido a tensões de tração (como apresentado na Equação 2.1), a introdução destes grãos grosseiros parece contraproducente ao gerar redução em tal propriedade [70]. Vê-se da Equação 2.1 que, para um mesmo material, ou seja, uma mesma tenacidade à fratura sob tração (K_{IC}) – dado que está é uma propriedade intrínseca dos materiais – quanto maior o tamanho do defeito crítico (a_c), menor é a resistência mecânica do sistema (σ_f). De fato, a introdução destes agregados grosseiros age reduzindo a resistência mecânica do refratário, porém, o que esta equação não mostra é que, quando adequadamente integrados à matriz, estes agregados atuam aumentando a energia para a propagação de trincas no material, o que leva a aumentos em sua resistência ao dano por choque térmico, solicitação crítica na maioria das aplicações deste tipo de material [71].

$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi a_c}} \quad \text{Equação 2.1}$$

Onde σ_f (MPa) representa a resistência mecânica à tração do material, K_{IC} (MPa.m^{1/2}) sua tenacidade à fratura sob tração e a_c (m) o tamanho do defeito crítico.

Contudo, apesar de ambos, tijolos e concretos, serem compostos por matriz e agregados, a distinção entre eles está justamente na forma como estes componentes são misturados e processados para dar origem ao material refratário. Enquanto os tijolos são produzidos por meio da compactação dos pós via prensagem, o que lhes confere geometria fixa, os concretos – também chamado de materiais não-conformados ou monolíticos – têm sua geometria definida após o processo de cura da massa refratária, que pode possuir distintas características reológicas a depender do processo de aplicação desejado (bombeamento, projeção, etc.) [58,69]. Desse modo, refratários de composição química idêntica podem ser produzidos de ambas as formas, bastando, para isto, o ajuste do empacotamento de partículas (feito com o auxílio de modelos de

empacotamento, como de Alfred, Andreassen ou Furnas), da água adicionada e dos tipos e quantidades de aditivos empregados [65,72–75].

Por apresentarem algumas características distintas, ambos os tipos de refratários são aplicados na indústria siderúrgica moderna. Comparado aos concretos, tijolos pré-formados tipicamente necessitam de menor quantidade de energia e tempo para serem secados e apresentam menores níveis de porosidade, ambas características advindas da menor quantidade de água utilizada em seu processamento [76–78]. Em contrapartida, os concretos apresentam maior facilidade de aplicação, mesmo em equipamentos de geometria complexa (uma vez que sua geometria só é definida após a cura do material, que ocorre *in-situ*), além de não formarem juntas por onde pode ocorrer infiltrações [76]. Assim, a opção pela utilização de um ou de outro tipo de refratário no revestimento de equipamentos de aciaria leva em consideração diversos aspectos técnicos, financeiro e mercadológicos.

Apesar disso, o aprimoramento do controle reológico e a introdução de novas técnicas e aditivos capazes de permitir uma secagem mais eficiente e segura [77,78] levam a uma lenta, porém constante, tendência na migração do uso de tijolos pré-formados para concretos, como pode ser visto na Figura 2.4, que apresenta a distribuição mundial do consumo de refratário discriminada entre estas duas classes de materiais [79].

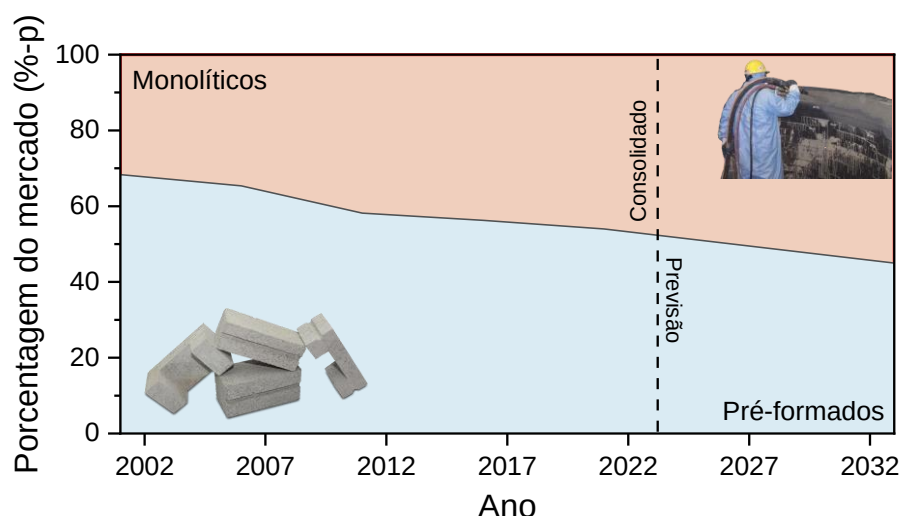


Figura 2.4: Distribuição mundial do consumo de refratário monolíticos e pré-formados entre 2001 e 2021, bem como estimativas para 2033 [62,79].

2.4 As fases do tipo espinélio e sua aplicação em materiais refratários

Além da forma de produção do compacto cerâmico, discutida na seção anterior, outro ponto crucial na seleção de um material refratário é sua composição química e mineralógica [5]. Neste caso, apesar do senso comum (não técnico) de que exista um material indefectível, capaz de resistir às mais diversas solicitações mecânica, térmicas e químicas sem falhar, a realidade é justamente o oposto. Muitas das propriedades desejadas em um material refratário são mutualmente excludentes, como é o caso da redução da condutividade térmica e o aumento da resistência ao dano por choque térmico [26], ou o aumento do módulo elástico e a maior flexibilidade da microestrutura [80]. Deste modo, a procura por sistemas refratários capazes de levar a um compromisso adequado de propriedades é demanda constante da indústria que opera processos em alta temperatura. Neste sentido, o estudo da introdução (*ex-situ*) ou formação *in-situ* de fases do tipo espinélio em materiais refratários ganhou especial atenção nas últimas décadas. Tal crescente interesse pode ser atestado pelo número de patentes e artigos científicos relacionados a este tema, como apresentado na Figura 2.5 (a).

Em termos químicos, uma fase do tipo espinélio é caracterizada pela fórmula geral AB_2O_4 , onde A representa um cátion bivalente, B representa um trivalente e O os ânions de oxigênio. Já quanto às características mineralógicas, esta estrutura é formada por uma rede de ânions organizados em um empacotamento cúbico, que cria interstícios octaédricos e tetraédricos – ver Figura 2.5 (b). Nesta estrutura, os cátions A ocupam um oitavo dos interstícios tetraédricos, enquanto os cátions B preenchem metade dos interstícios octaédricos, resultando em uma configuração altamente estável e capaz de acomodar elementos externos a partir de mudança na ocupação dos diferentes interstícios. Esta possibilidade de mudança nas posições intersticiais é de tal sorte grande que, no limite, pode-se criar estruturas do tipo espinélio invertido (fórmula A_2BO_4), conforme mostrado na Figura 2.5 (c). Assim, a relação entre a ocupação dos diferentes interstícios pelos cátions bi- e trivalentes é definida pelo grau de inversão da estrutura (λ), o que abre uma vasta avenida para a produção de espinélios complexos (com diferentes graus de inversão).

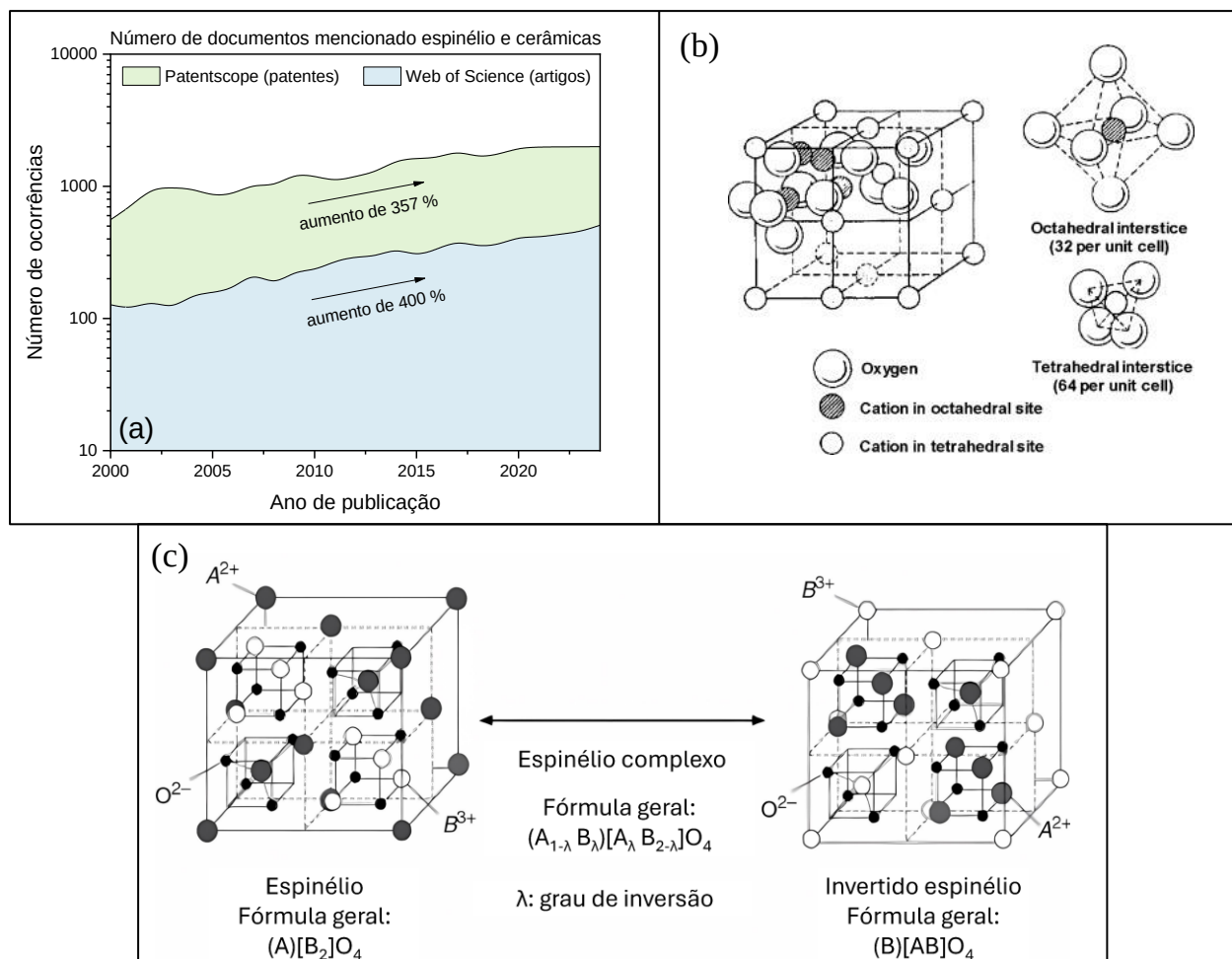


Figura 2.5: (a) número de artigos (Web of Science) e patentes (Patentscope) referentes ao uso de fases do tipo espinélio em cerâmicas, encontrados pela expressão de busca (spinel*)AND((refractor*)OR(ceramic*)); (b) representação esquemática da estrutura cristalina do espinélio (adaptado de [2]); e (c) ilustração do grau de inversão da estrutura de espinélio (adaptado de [80]).

É justamente esta característica de acomodar diferentes cátions nos interstícios sem comprometer a estabilidade da estrutura cristalina que confere às fases do tipo espinélio elevada resistência à corrosão. Adicionalmente, a depender do espinélio formado, adequada resistência mecânica e ao dano por choque térmico podem ser obtidas [80]. Estas propriedades são especialmente relevantes em ambientes agressivos, como em processos siderúrgicos, no qual o revestimento refratário é exposto a severos e constantes ciclos de elevação e redução de temperatura, além de estar em contato com meios corrosivos altamente básicos, necessários à limpeza do metal [81–83].

2.5 Refratários contendo cromo

Para suprir tais demandas, a utilização de refratários básicos de MgO contendo cromo foi amplamente empregada até meados de 1990 [2,81,84]. Nestes sistemas, as fases predominantes são o periclásio (estrutura mais estável do óxido de magnésio em uma larga faixa de temperatura e pressão) e uma solução sólida formada a partir de um espinélio complexo $[(\text{Fe},\text{Mg})(\text{Fe},\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4]$, obtida pela combinação de diferentes tipos de espinélios como a magnetita (FeFe_2O_4), ferrocromita (FeCr_2O_4), hercynita (FeAl_2O_4), magnesioferrita (MgFe_2O_4), pirocromita (MgCr_2O_4) e espinélio (MgAl_2O_4) [4,6,85]. Esta estrutura complexa, repleta de interstícios e vacâncias, permite a quase ilimitada formação de soluções sólidas [4,5], gerando a grande possibilidade de diferentes íons entrarem na estrutura cristalina da cromita, o que resulta em uma excelente resistência à corrosão e à penetração desta composição [4–6].

Ademais, devido à alta refratariedade deste sistema, no qual há previsão de formação de fase líquida apenas acima de 2000 °C, há grande dificuldade de se promover sinterização dos corpos cerâmicos [84,86]. Deste modo, no início de seu desenvolvimento (em meados do século XIX) era comum a introdução de quantidades consideráveis de outros óxidos (de 3 a 10 %-p), em especial a sílica, para promover a formação antecipada de fase líquida e, assim, levar à ligação entre as partículas cerâmicas, no que se convencionou chamar de refratários quimicamente ligados (ou produzidos por liga direta) [87]. Contudo, apesar de reduzir a temperatura para a sinterização, o líquido induzido pela presença de sílica resulta em impactos negativos na resistência à corrosão e refratariedade do sistema. O aprimoramento da tecnologia de produção destes materiais possibilitou a redução de seus teores de SiO_2 para < 1 %-p, dando origem aos sistemas chamados de diretamente ligados [84]. Analisando a microestrutura de refratários comerciais de magnésia cromo diretamente ligados, Goto e Lee [87] constataram que a ligação entre as partículas cerâmicas não ocorre pela formação de regiões ricas em sílica, mas sim pela reação em estado sólido que leva ao estabelecimento de um número significativo de pontos de contato devido à formação de fases do tipo espinélio.

Apesar das altas temperaturas impostas na fabricação destes refratários ($\sim 1750\text{ }^{\circ}\text{C}$), os tempos de processamento convencionais não são capazes de gerar homogeneidade composicional, o que se traduz em uma microestrutura contendo grãos não reagidos de MgO e cromita (mineral usualmente utilizado como fonte de cromo), reduzindo seu desempenho [84,86,87]. Visando promover maior homogeneidade microestrutural, desenvolveu-se, a partir de meados do século XX os refratários de magnésia cromo religados, nos quais a matéria-prima utilizada deixa de ser MgO e cromita, passando a ser uma mistura eletrofundida de ambas [88]. O que hoje, sabe-se se tratar de uma matéria-prima de composição complexa [24] (vide Capítulo 5). Deste modo, apesar da alta quantidade de energia e elevado custo relacionado ao processo de eletrofusão dos sistemas cromo-magnesianos, obtém-se refratários com elevada resistência à corrosão e propriedades mecânicas aprimoradas. Adicionalmente, a microestrutura formada após o processo de eletrofusão dá origem a um material com características peculiares, como pode ser visto na Figura 2.6, na qual se vê a formação de diversos precipitados de fases do tipo espinélio circundados por uma matriz de MgO contendo diversas microtrincas orientadas [81,85]. Apesar de a literatura não reportar em detalhes os mecanismos que levam a este microtrincamento preferencial, sabe-se que a alta anisotropia das fases do tipo espinélio, seu maior coeficiente de dilatação em comparação ao MgO e a possibilidade de exsolução de sesquióxidos (fases do tipo A_2O_3 , como Al_2O_3 e Fe_2O_3) podem desempenhar papéis importantes [12,81,84]. Neste sentido, vale salientar que, apesar de muito estudado nos anos de 1960 e 1970, nos quais trabalhos de alta qualidade foram publicados [84], o agregado de magnésia-cromo eletrofundidos recebeu pouca atenção nas últimas décadas, sendo vários dos mecanismos que atuam na obtenção de suas propriedades ainda desconhecidos. Seu melhor entendimento é apresentado nos Capítulos 5 a 7.

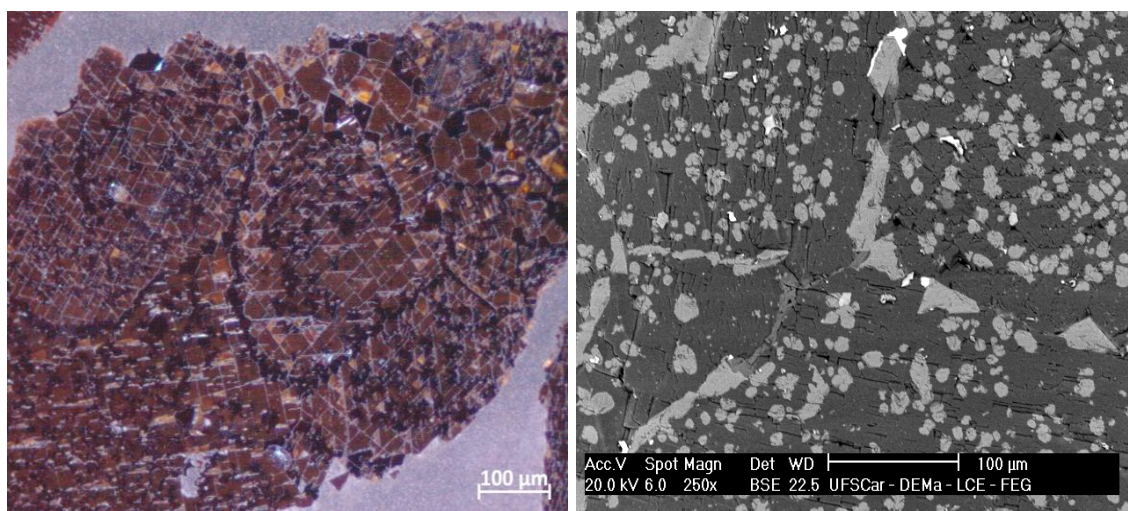


Figura 2.6: Microestrutura de um agregado de magnésia-cromo eletrofundidos analisado por microscopia óptica e eletrônica, da esquerda para a direita.

Mais recentemente, Pagliosa *et al.* [89] reportaram a possibilidade da utilização de sistemas ligantes aprimorados em composições a base de matérias-primas eletrofundidas que permitem a produção de refratários magnésia cromo por meio de apenas um tratamento térmico à 200 °C, reduzindo a pegada de carbono e a quantidade de energia necessária à produção destes refratários. Apesar de esta tecnologia não estar completamente descrita na literatura, Borges *et al.* [86] reportaram que seu uso industrial tem sido exitoso, levando à produção de refratários com propriedades semelhantes àqueles termicamente tratados em temperaturas superiores.

Contudo, as crescentes demandas ambientais e a descoberta de que os refratários contendo cromo geram a formação de íons Cr^{6+} , altamente solúvel em água e tóxico aos seres vivos [90–92], tem gerado desde a década de 1960 uma busca constante por substitutos eco-amigáveis e com propriedades equivalentes. Neste sentido, o próximo capítulo abordará a utilização de um óxido alternativo (ZnO) em substituição ao MgO em concretos refratários aluminosos espinelizados *in-situ*. Apesar de substituir as composições contendo cromo em alguns equipamentos, os concretos $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ainda não são capazes de desempenhar tão bem quanto sua contraparte contendo cromo. Esta característica abre uma avenida para o estudo de formadores alternativos de espinélio.

CAPÍTULO 3 – ZnO COMO INDUTOR ALTERNATIVO AO MgO NA FORMAÇÃO *IN-SITU* DE ESPINÉLIO EM CONCRETOS ALUMINOSOS⁺

3.1 Introdução

Como visto anteriormente (Capítulo 2), as preocupações ambientais têm impulsionado a substituição de refratários contendo cromo por alternativas mais ecológicas. Na incansável busca para minimizar custos e impactos ambientais, o sistema alumina-magnésia, que não é tóxico, foi amplamente estudado, pois sua reação em altas temperaturas ($> 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) resulta na formação de espinélio MgAl_2O_4 , melhorando o comportamento mecânico e resistência à corrosão das cerâmicas refratárias a base de alumina (apesar de este não se igualar ao daqueles contendo cromo). No entanto, a alta temperatura necessária para obter esta fase *in-situ* torna a produção de refratários à base de MgAl_2O_4 onerosa do ponto de vista energético.

Poucos estudos, contudo, têm avaliado a viabilidade de utilizar outros elementos químicos como indutores da formação de fases do tipo espinélio em concretos refratários. Assim, o presente capítulo apresenta a avaliação do uso de ZnO como substituto total do MgO em composições refratárias de alta alumina ligadas com cimento de aluminato de cálcio (CAC) ou alumina hidratável (AH).

3.2 Revisão bibliográfica

3.2.1 O sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$

A alternativa mais empregada para a substituição dos materiais contendo cromo, o que só pode ser feito em algumas aplicações metalúrgicas, são os refratários a base do espinélio alumina-magnésia (MgAl_2O_4 , também denominado MA) que apresentam elevada resistência ao dano por choque térmico e à corrosão [3,10]. O espinélio MA é a única fase intermediária do diagrama de equilíbrio binário alumina-magnésia, permitindo, também, um amplo intervalo de solução sólida com os dois óxidos formadores [3], como pode ser

⁺ Baseado no texto publicado no *Journal of the European Ceramic Society* em Agosto de 2022 (<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.08.030>)



visto na Figura 3.1. A estrutura cristalina deste mineral, como visto no capítulo anterior, é cubica e sua célula unitária é composta por 32 ânions de oxigênio, o que resulta em 32 interstícios octaédricos e 64 tetraédricos, contudo, os cátions Al^{3+} e Mg^{2+} ocupam apenas metade e um oitavo deles, respectivamente [2]. Assim, os interstícios não ocupados podem facilmente acomodar cátions (cujo raio iônico esteja na faixa de 0.44 Å a 1 Å) [9,84] provenientes do ambiente a que o material está exposto sem que este sofra alterações estruturais. Esta é uma característica de materiais do tipo espinélio e dá origem a sua boa resistência à corrosão [5,6,10].

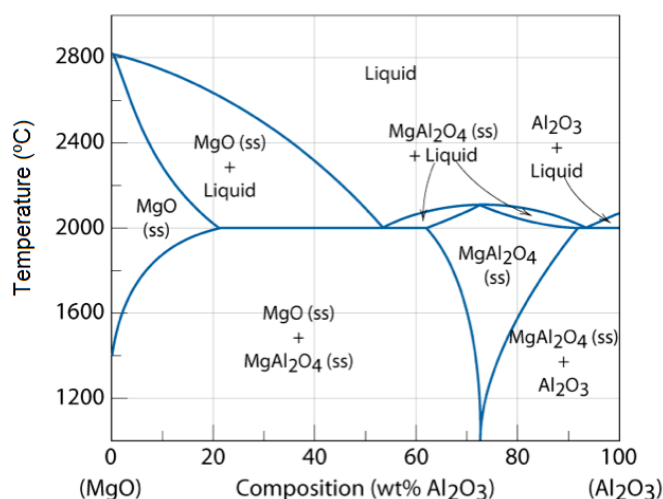


Figura 3.1: (a) diagrama de equilíbrio MgO- Al_2O_3 , adaptado de [2].

A fabricação destes refratários pode ser efetuada tanto empregando-se MA pré-formado, quanto utilizando-se alumina e magnésia como matérias-primas, que reagirão em alta temperatura formando MA *in-situ* [2,10,93]. Esta última rota tem se mostrado mais vantajosa por resultar em refratários com melhor resistência à corrosão e ao dano por choque térmico, superior homogeneidade microestrutural, além de maior eficiência energética em sua produção quando comparada à rota de obtenção *ex-situ* (pré-formado) [10]. Entretanto, alguns cuidados devem ser tomados caso se deseje formular refratários contendo MA formado *in-situ*, principalmente considerando o elevado caráter hidrofílico do óxido de magnésio [94,95].

Neste sentido, é necessário relembrar que, quando em contato com água líquida ou seu vapor, o MgO utilizado na formulação do material pode se hidratar

formando uma fase de menor densidade [brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$], o que resultará na geração de tensões internas e, caso estas não possam ser suportadas pela microestrutura, em trincamento do material durante a cura [96]. Para evitar tal fenômeno, diversas estratégias foram reportadas na literatura, como a utilização de fontes de magnésia de menor reatividade (conhecida como magnésia calcinada à morte) [2], escolher fontes com razão de contaminantes CaO/SiO_2 próxima a 1 [3], ou alterar quimicamente a superfície do MgO controlando sua hidratação [94].

Contudo, não só a hidratação do MgO deve ser ajustada para garantir-se a não formação de defeitos no material. Outro aspecto crítico que deve ser levado em consideração é justamente as características microestruturais induzidas pelo mecanismo de formação do espinélio MgAl_2O_4 . A diferença entre sua densidade ($\rho_{MA} = 3,58 \text{ g.cm}^{-3}$) e a de seus precursores ($\rho_{Al_2O_3} = 3,95 \text{ g.cm}^{-3}$; $\rho_{MgO} = 3,65 \text{ g.cm}^{-3}$) resulta em uma importante expansão volumétrica de formação. Esta expansão será ainda maior caso o refratário seja ligado com cimento de aluminato de cálcio (CAC), devido a formação adicional de outra fase expansiva chamada hibonita ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ou CA_6) [2,68,95]. Assim, este comportamento expansivo deve ser controlado nos refratários espinelizados *in-situ*, de modo a evitar o surgimento de tensões mecânicas no revestimento capazes de fraturá-lo (*spalling*). A esse respeito, diversos estudos apontam que é possível projetar a microestrutura de concretos contendo MA formado *in-situ*, obtendo valores adequados de expansão pós-queima, por meio da alteração de parâmetros como granulometria [74,75,93,97] e tipo da fonte de MgO [3,4], seleção adequada do sistema ligante empregado [68,98,99], adição de microsílica [67,97] e uso de agentes densificantes [66,100,101].

Adicionalmente, não só a diferença entre a densidade do espinélio MgAl_2O_4 e seus precursores é capaz de explicar a alta expansão de formação observada neste sistema. De fato, o aspecto mais relevante para esta expansão está justamente na porosidade criada durante a reação entre a alumina e o óxido de MgO , como pode ser visto na Figura 3.2. Para que o motivo de tal comportamento seja entendido, é necessário compreender como a reação de

espinelização entre estes dois óxidos ocorre. Neste sentido, Wagner [102] propôs, e posteriormente confirmou-se, que a formação de MgAl_2O_4 via reações em estado sólido ocorre por meio de difusão nas interfaces $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ de íons Al^{3+} e Mg^{2+} , respectivamente [2,12,17].

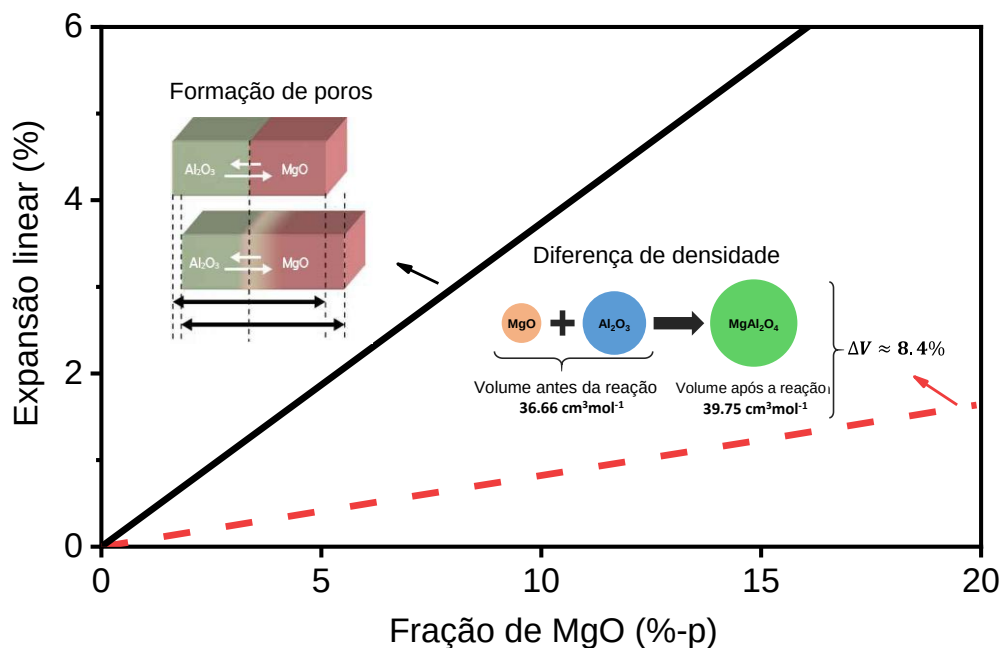


Figura 3.2: Expansão linear de queima de concretos aluminosos contendo MgO . A contribuição das diferenças de densidade (linha tracejada) e da criação de porosidade (linha cheia) estão discriminadas. Adaptado de [2,12,17].

Desta forma, para que a neutralidade de cargas seja atingida nas interfaces de reação, a proporção de íons de Mg^{2+} e de Al^{3+} que interdifundem não pode ser a mesma. De fato, é necessário que 2 íons de Al^{3+} migrem a cada 3 íons de Mg^{2+} , de modo que a somatória das cargas trocadas entre as interfaces permaneça constante [2,103]. Apesar de esta conclusão parecer trivial, tal diferença na interdifusão dos cátions resulta em velocidades distintas nas frentes de reação $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ e $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ visto que, para manter a neutralidade de cargas serão formadas 3 unidades de MgAl_2O_4 na interface com Al_2O_3 para cada unidade do mesmo espinélio formada na interface com MgO , como ilustrado na Figura 3.3.

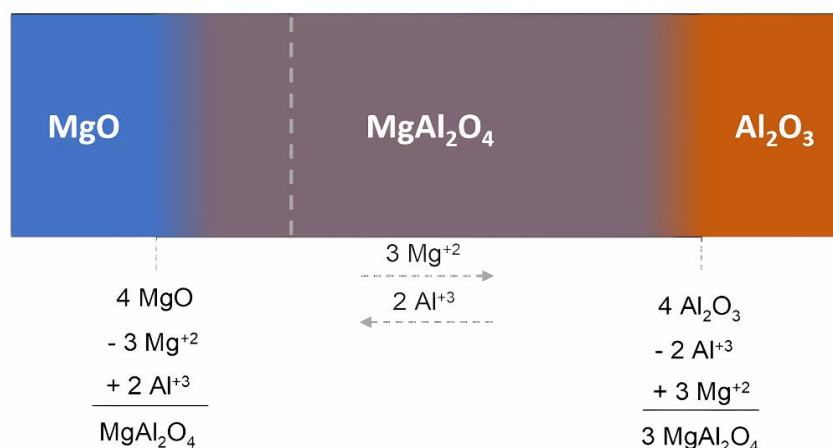


Figura 3.3: Representação esquemática da reação entre MgO e Al_2O_3 , mostrando o mecanismo de Wagner. Adaptado de [10].

Como consequência, a frente de reação é deslocada para mais próximo da interface $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ em uma proporção de 3:1, de modo que ocorra uma migração preferencial do MgO , que, por sua vez, deixa espaços vazios nas regiões anteriormente ocupadas por este óxido antes da reação de espinelização. Assim, a criação de tais espaços vazios contribui para uma expansão adicional do material. Tal fenômeno é conhecido como efeito Kirkendall e explica o comportamento apresentado na Figura 3.2, onde vê-se que a criação de tal porosidade resulta em uma maior expansão de formação do que aquela esperada pela diferença entre densidades [104,105]. No final do século XX e início do XXI, alguns autores como Nakagawa [106,107] e Kiyota [108], debruçaram-se no equacionamento de tal expansão adicional resultante do efeito Kirkendall no sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, apontando que tal comportamento é altamente sensível à relação entre os tamanhos de partículas das matérias-primas iniciais. Não obstante, as considerações geométricas feitas para a análise deste sistema (como distribuição coordenada das partículas de MgO e alumina) a tornam um caso particular e não geral. Apesar de não ser um tópico abordado nesta tese, a generalização dos modelos propostos por Nakagawa – de modo a abarcar outros óxidos formadores de espinélio e configurações de partículas – se mostra altamente relevante no contexto dos materiais refratários. Isto pois tal modelamento permitiria prever – e até engenheirar – a porosidade e expansão térmica destes materiais devido a espinelização *in-situ*. Tal desafio tem sido analisado pelo presente autor e será motivo de uma futura publicação.

É importante salientar, também, que o efeito Kirkendall não é algo reportado apenas para os sistemas de alumina e magnésia, de fato, ele foi observado pela primeira vez em metais puros reagindo em alta temperatura e, atualmente, diversos estudos mostraram seu potencial para a criação de microestruturas (cerâmicas e metálicas) contendo porosidade controlada [109] ou mesmo para a fabricação de esferas ocas ou nanotubos [110–112]. Esta porosidade criada na microestrutura de concretos de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ espinelizados *in-situ* é, em algum grau, desejada, visto que tais poros, quando em tamanho e concentração adequados, podem induzir fenômenos de tenacificação no material cerâmico, aumentando sua resistência ao dano por choque térmico [70,80,113–115] e seu módulo de Weibull [116–118]. Contudo, a pronunciada expansão relacionada à formação de tais poros pode levar à geração de tensões na microestrutura do material, especialmente se este apresenta restrições à deformação, como no caso da fixação do concreto usando ancoras [2,64]. Assim, a expansão relacionada à formação *in-situ* do espinélio MgAl_2O_4 deve ser muito bem controlada de modo a evitar que as tensões geradas excedam a resistência do material e gerem trincamento [75].

Para tanto, diferentes estratégias foram reportadas na literatura e são, em muitos casos de forma conjunta, aplicadas industrialmente. Este é o caso do controle granulométrico das fontes de magnésia e alumina [74,75,93,97]; do tipo de fonte de MgO utilizada [3,4]; da seleção adequada do sistema ligante empregado [68,98,99]; da adição de microsilica [67,97]; e do uso de agentes densificantes [66,100,101]. No entanto, apesar da possibilidade de se alterar a microestrutura de concretos contendo MA formado *in-situ* utilizando as estratégias supramencionadas, alguns desafios ainda não foram completamente superados.

Primeiramente, pode-se citar a alta temperatura de formação do espinélio MgAl_2O_4 , que ocorre somente acima de 1200 °C, tornando necessário que o material seja exposto a alta temperatura antes que possa entrar de fato em serviço, acarretando em um importante gasto energético [15]. Adicionalmente, a produção de MgO , matéria-prima para a produção de espinélio, apresenta uma elevada pegada de CO_2 , tanto por ser produzido por meio da decomposição do

carbonato de magnésio (magnesita, MgCO_3), quanto por ocorrer em altas temperaturas [119,120]. Além disso, o custo e a resistência à corrosão e ao dano por choque térmico dos refratários contendo MA (tanto pré-formado quando formado *in situ*) ainda não se equiparou ao dos contendo cromo, fazendo com que em algumas aplicações – e em alguns países com legislações menos restritivas, como o Brasil – seu uso nocivo não tenha sido substituído [86,89].

Tendo isto em mente, é natural que se procurem outras alternativas ao MgAl_2O_4 que possam resultar em refratários com propriedades e custos aprimorados. Neste sentido, outras fases do tipo espinélio tendem a ser promissoras devido à inerente capacidade de a rede cristalina destes materiais acomodarem íons provenientes do meio à que são expostas e sua alta complexidade. No primeiro caso, levar-se-á a sua elevada resistência a corrosão, enquanto, no segundo, o *mismatch* de coeficiente de dilatação térmica das fases do sistema poderia levar a seu microtrincamento, favorecendo uma maior resistência ao dano por choque térmico [25]. Contudo, a literatura a respeito dos efeitos da utilização de outros espinélios, além do MA, em concretos refratários é ainda escassa [23, 124].

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

Dentre as diversas fases do tipo espinélio, uma que parece muito promissora para este tipo de aplicação é a formada pela reação entre Al_2O_3 e ZnO , denominado gahnita (ZnAl_2O_4 , ou ZA). Este mineral é previsto no diagrama de equilíbrio Al_2O_3 - ZnO [Figura 3.4 (a)], apresenta elevado ponto de fusão ($> 1900^\circ\text{C}$), forma solução sólida com uma ampla quantidade de alumina e de MgAl_2O_4 [Figura 3.4 (b)], apresenta baixo coeficiente de expansão térmica ($6,4 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ entre 25°C e 900°C), pode ser obtido em temperaturas inferiores a 1000°C , e é produzido a partir da reação de óxidos atóxicos, baratos e comercialmente disponíveis [13,15,17,23]. Além disso, ao contrário do que foi visto para o sistema $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 3.3), não existem diferenças significativas entre o volume dos reagentes e do produto durante a reação de formação do ZnAl_2O_4 a partir de ZnO e alumina [121]. De fato, a variação volumétrica teórica esperada para esta reação é de $\sim -0.25\%$, o que resultaria em um controle dimensional facilitado neste sistema.

A respeito da reação de formação da gahnita, Branson [17] concluiu que esta ocorre em três etapas: (i) entre 600 °C e 700 °C, há uma crescente solubilização do ZnO na alumina; (ii) entre 700 °C e 800 °C, atinge-se uma supersaturação de ZnO na estrutura cristalina da α - Al_2O_3 , resultando na formação de uma fase tipo espinélio, porém que apresenta estrutura altamente desordenada; e (iii) acima de 800 °C, obtêm-se uma ordenação da estrutura cristalina do mineral, dando origem à gahnita.

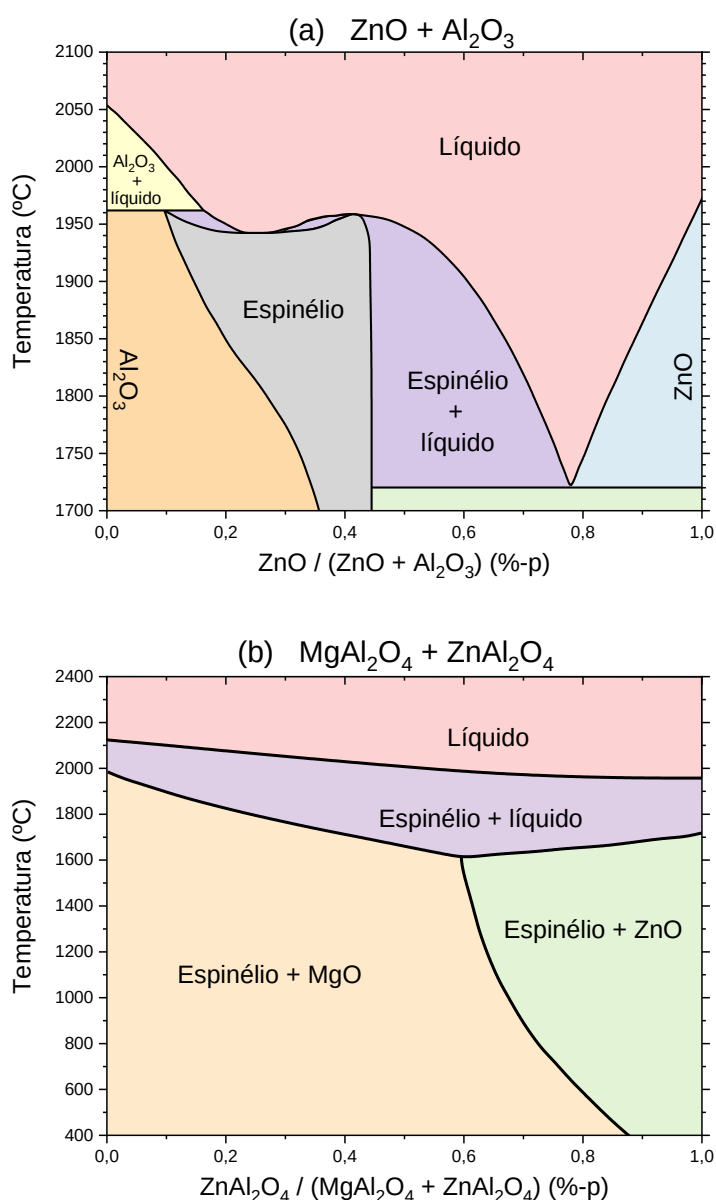


Figura 3.4: Diagrama de equilíbrio (a) entre ZnO e Al_2O_3 , e (b) entre MgAl_2O_4 e ZnAl_2O_4 , ambos simulado utilizando o software FactSage (v6.4, CRCT, Canada).

Adicionalmente, ao contrário da reação de formação do espinélio MgAl_2O_4 que ocorre de forma contradifusional, Branson [17] mostrou que o elevado coeficiente de difusão dos íons de Zn^{2+} na estrutura da alumina fazem com que a reação de formação da gahnita (ZnAl_2O_4) seja praticamente unidirecional no sentido da interface $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Deste modo, espera-se que tal reação leve a um efeito Kirkendall ainda mais pronunciado nos sistemas contendo ZnO do que naqueles com MgO, o que impactará a microestrutura (ver discussão sobre o efeito Kirkendall feita na seção anterior), levando à criação de poros e gerando tendência à expansão. Assim, a retração volumétrica esperada devido à formação do espinélio ZnAl_2O_4 (- 0.25 %) será contrabalanceada pela expansão induzida pelo efeito Kirkendall, não tendo a literatura avaliado – até então – quais dos dois fenômenos prevalecerá macroscopicamente no caso de materiais refratários (sejam pré-formados ou monolíticos). Não obstante, avaliar a estabilidade dimensional de concretos aluminosos contendo ZnO é um dos tópicos desta tese.

Apesar de muito utilizado na indústria óptica e de semicondutores, pouco se explorou sobre uso de óxido de zinco em materiais cerâmicos refratários. Mohan e Sarkar [15] avaliaram a utilização de até 2 %-p de ZnO em amostras cerâmicas prensadas contendo alumina e magnésia nas razões estequiométricas para formar MgAl_2O_4 , concluindo que a adição de ZnO resultou em formação do espinélio MA em menor temperatura e que, após a queima a 1600 °C, reduziu a porosidade aparente, aumentou a densidade e melhorou a resistência mecânica e ao dano por choque térmico. Li *et al.* [23] estudaram os efeitos da adição de até 0,6 %-p de hidróxido de zinco em concretos refratários à base de alumina ligados com CAC, constatando que a adição de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ induz o aumento da resistência mecânica do concreto em temperaturas intermediárias (entre 800 °C e 1100 °C) e diminui a expansão pós-queima do material. Mais recentemente, Jastrzębska *et al.* [122] reportaram que o uso concomitante de ZnO e Fe_2O_3 (na razão de 3:1 em massa) para dopar espinélios de MgAl_2O_4 pré-formados (AR78, comercializados pela empresa Almatiss) foi efetivo para reduzir a porosidade e aumentar a resistência à corrosão por escória Fayalítica de corpos de prova prensados de tal material.

Entretanto, muitas questões permanecem não exploradas neste sistema, como a introdução de maiores teores de ZnO, o estudo da cinética de reação de formação do espinélio ZA, a determinação de parâmetro mais adequados para a formulação de refratários contendo ZnO, e a avaliação do impacto que a formação do espinélio ZA traria à refratariedade, sinterabilidade, entre outras propriedades do refratário. Adicionalmente, a utilização de diferentes sistemas ligantes (cimento de aluminato de cálcio e alumina hidratável, por exemplo) pode ser explorada para maximizar o desempenho do refratário formulado.

Assim, a produção de concretos refratários contendo quantidades significativas do espinélio ZA – ligados a cimento de aluminato de cálcio ou alumina hidratável – se apresenta como uma alternativa promissora para o desenvolvimento de materiais mais aptos a suportar as severas condições de aplicação a que os revestimentos siderúrgicos são submetidos, aumentando sua vida-útil e culminando na redução dos custos e dos danos ambientais relacionados à fabricação de aços.

3.3 Materiais e métodos

Concretos vibrados de alta alumina foram projetados considerando o modelo de empacotamento de partículas de Alfred com um coeficiente de distribuição (q) de 0,26. Para alcançar o empacotamento de partículas desejado, foram utilizadas alumina tabular (AT, $d < 6$ mm, Almatiss, Alemanha) e alumina reativa (CL370, Almatiss, Alemanha). Para induzir a formação de fase líquida nos sistemas, contrabalançando a elevada expansão de formação *in-situ* do espinélio e tornando as composições comparáveis com resultados previamente publicados na literatura [68], 1 %-p de microsílica (971U, Elkem, Noruega) foi adicionada a todas as amostras.

As composições foram ligadas hidraulicamente com 6 %-p de cimento de aluminato de cálcio (CAC, Secar 71, Imerys Aluminates, França) ou alumina hidratável (HA, AlphaBond 300, Almatiss, Alemanha). 11,4 %-p de ZnO (grau analítico, $D_{50} = 0,65$ μm , Basile Química, Brasil) foi adicionado, levando à formação de 23 %-v de ZnAl_2O_4 , que é o mesmo volume de MgAl_2O_4 obtido em composições previamente reportadas (usando MgO sinterizado, $d_{50} < 212$ μm , RHI Magnesita, Áustria) e tomadas como referência. A Tabela 3.1 apresenta as formulações mencionadas, bem como as nomenclaturas empregadas.

Tabela 3.1: Composição dos concretos refratários avaliados neste capítulo.

		MA-6C	MA-6A (%-p)	ZA-6C	ZA-6A
Matérias-primas	AT<6 mm	80	80	76,6	77,6
	CL370	7,0	7,0	5,0	4,0
	CAC	6,0	-	6,0	-
	HA	-	6,0	-	6,0
	MgO	6,0	6,0	-	-
	ZnO	-	-	11,4	11,4
	Microsilica	1,0	1,0	1,0	1,0
Comp. química	Al ₂ O ₃	91,2	87,0	85,8	81,6
	CaO	1,8	-	1,8	-
	MgO	6,0	6,0	-	-
	ZnO	-	-	11,4	11,4
	SiO ₂	1,0	1,0	1,0	1,0
Referência		Braulio <i>et al.</i> [68]		Este trabalho	

Todas as composições foram dispersas em um reômetro planetário com água destilada e 0,2%-p de um aditivo dispersante à base de polietilenoglicol (Castament FS60, BASF, Alemanha) para garantir a conformação adequada sob vibração de acordo com a norma ASTM C 1445. O teor de água adicionado foi de 3,8 a 4,1%-p para as composições contendo CAC e 4,5 a 4,8%-p para aquelas ligadas com alumina hidratável. Após a mistura, os concretos foram moldados em barras retangulares (150 mm x 25 mm x 25 mm) ou cilindros (50 mm x 50 mm), curados a 50 °C por 24 h (umidade relativa de 80 % para amostras contendo cimento e condições ambiente para as ligadas à alumina hidratável), secos a 110 °C por outras 24 h e calcinados a 600 °C por 5 h. Além disso, algumas amostras de cada composição foram tratadas termicamente a 1150 °C, 1300 °C ou 1500 °C por 5 h.

Barras de cada composição no estado verde (antes da queima) tiveram seu módulo elástico em função da temperatura medido até 1400 °C no

equipamento Scanelastic (ASTM E1875, ATCP Physical Engineering, Brasil). Amostras cilíndricas calcinadas foram avaliadas por sinterabilidade assistida até 1600 °C no equipamento RUL/CIC (modelo 421, Netzsch, Alemanha), seguindo a norma DIN 51053. A variação linear dimensional foi determinada usando um paquímetro (modelo 530-104, Mitutoyo, Japão) antes e depois dos tratamentos térmicos (1150 – 1500 °C por 5 h). O método de imersão, baseado no princípio de Arquimedes (ASTM C20), foi aplicado para medir a porosidade aparente das amostras queimadas. O módulo de ruptura a frio foi realizado de acordo com a norma ASTM C133-94 no equipamento MTS 810 (aparato de flexão em 3 pontos, MTS Systems, EUA) usando barras queimadas. A resistência ao dano por choque térmico ($\Delta T = 1000$ °C) foi conduzida até 10 ciclos em barras previamente queimadas a 1500 °C por 5 h. Após cada 2 ciclos, as amostras tiveram seu módulo de elasticidade medido pelo método não destrutivo de ressonância por excitação mecânica (ASTM C-1198, equipamento Sonelastic, ATCP Physical Engineering, Brasil).

A quantificação mineralógica das fases foi realizada aplicando o refinamento de Rietveld (software Topas, versão 4.2, Bruker, EUA) em difratogramas de raios-X obtidos utilizando o equipamento D8 Focus (Bruker, Alemanha) com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418$ Å), filtro de níquel, 40 mA, 40 mV, 2 θ de 4 ° a 80 ° e passo de varredura de 0.02°. Os padrões de difração foram obtidos analisando-se amostras moídas de cada composição após diferentes tratamentos térmicos. Esta mesma técnica foi usada para medir indiretamente a densidade teórica do MgAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 e seus precursores (Al_2O_3 , ZnO e MgO). Simulações termodinâmicas foram realizadas usando o software FactSage® (banco de dados FToxid, módulo Equilib, versão 6.4, CRCT, Montreal, Canadá) para rastrear a formação de fase líquida e o teor de alumina dissolvido nos espinélios. Análises da microestrutura dos concretos foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando o modo de elétrons retroespalhados (BSE) no microscópio Inspect S50 (FEI Company, EUA) com espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS) acoplado. Além disso, visando estudar a cinética de formação de gahnita (ZnAl_2O_4) e espinélio (MgAl_2O_4), uma quantidade estequiométrica de alumina (CL370, Almatiss, Brasil),

Alemanha) e ZnO (grau analítico, D50 = 0.65 μm , Basile Química, Brasil) ou MgO (sinter, $d < 212 \mu\text{m}$, RHI Magnesita, Áustria) foi avaliada por calorimetria exploratória diferencial (STA 449 F3 Jupiter, Netzsch, Alemanha) na faixa de temperatura de 100 a 1500 $^{\circ}\text{C}$, usando 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ como taxa de aquecimento e ar sintético (80 % N_2 – 20 % O_2 , fluxo de 20 mL min^{-1}) como atmosfera.

3.4 Resultados e discussões

Primeiramente, o módulo de elasticidade das composições contendo zinco foi avaliado em função da temperatura até 1400 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 3.5). Para os concretos refratários ligados com CAC e HA, uma tendência similar foi observada. O aquecimento inicial das amostras secas (110 $^{\circ}\text{C}$) até 200 $^{\circ}\text{C}$ não afetou significativamente seu módulo de elasticidade (Região I). Em consonância com a literatura, é importante notar que a composição ZA-6C apresentou valores de E mais altos para todas as faixas de temperatura, indicando que a composição com CAC resultou em um melhor fortalecimento do que a com HA. Acima de 200 $^{\circ}\text{C}$, ocorreu a decomposição das fases hidratadas, levando à perda de E (Região II), seguida por um platô (Região III) até 800 $^{\circ}\text{C}$. Isso era esperado, pois CAC e HA são ligantes hidráulicos. O aumento do módulo de elasticidade em temperaturas intermediárias ($\sim 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$) foi detectado para ambas as composições (Região IV), similarmente ao relatado por Li *et al.* [23], Consonni *et al.* [123], e Pinto *et al.* [124] para concretos refratários contendo $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e ZnO, respectivamente. Este comportamento é atribuído à alta mobilidade do Zn^{2+} , que favoreceu a formação de pescoço entre as partículas em temperaturas mais baixas durante a sinterização. Após esse primeiro incremento de E, o módulo de elasticidade aumentou devido à continuidade dos processos de sinterização até 1200 $^{\circ}\text{C}$. Acima dessa temperatura, uma diminuição notável de E é observada e atribuída à formação de uma fase líquida rica em Si decorrente da adição de microsilica (Região V), conforme mostrado pelos dados termodinâmicos apresentados na Figura 3.6 (as composições químicas das fases líquidas são apresentadas nas tabelas S1, S2, S3 e S4 do Apêndice 1). Pelo cálculo da fase líquida formada em condições de equilíbrio, pode-se ver que a maior diminuição de E sofrida pela composição ZA-6C em comparação com ZA-6A pode ser atribuída à maior quantidade de Ca^{2+} na primeira composição devido à adição

de CAC. A maior fração de Ca^{2+} nessa composição reage com o líquido rico em Si, aumentando sua fração e diminuindo sua viscosidade.

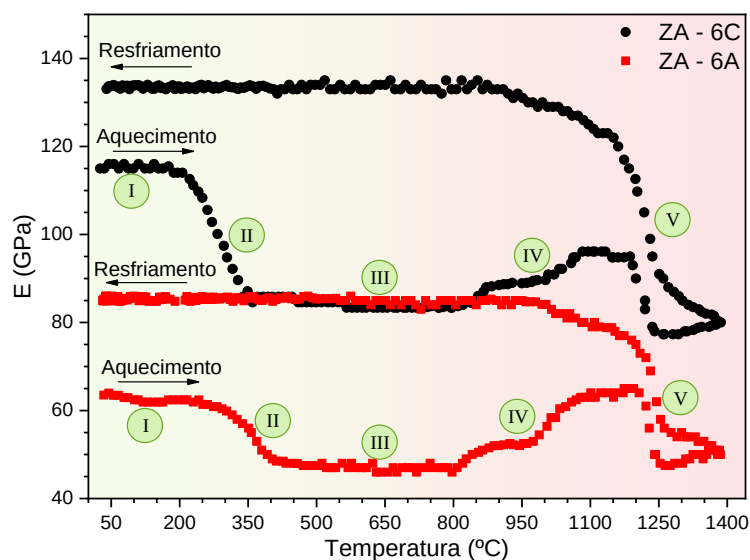


Figura 3.5: Módulo elástico em função da temperatura até 1400 °C. Cinco regiões são destacadas e descritas no texto.

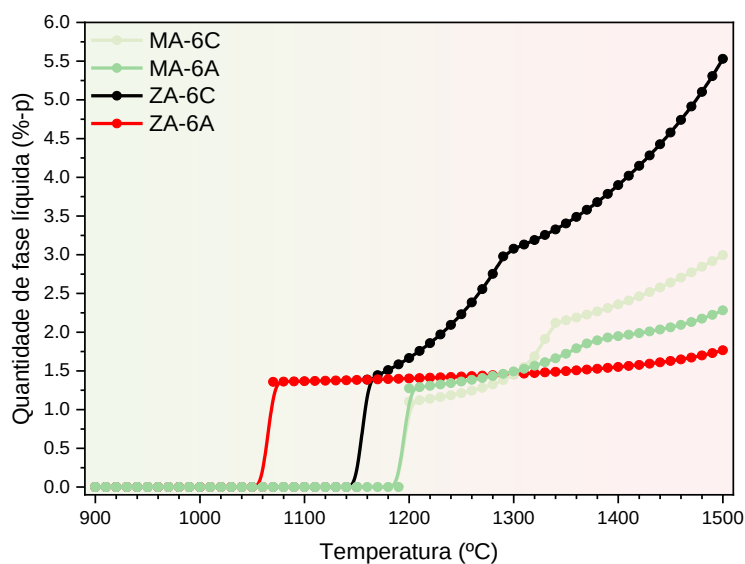


Figura 3.6: Simulação termodinâmica da quantidade de líquido formada até 1500 °C. Suas composições químicas e viscosidades são apresentadas no Apêndice 1 (S1, S2, S3 e S4).

Observando a etapa de resfriamento, pode-se ver que abaixo de 1200 °C o líquido previamente formado perde sua mobilidade, resultando em um aumento expressivo de E. Abaixo de 1000 °C, nenhuma mudança significativa de E foi

notada, indicando que microtrincas não foram induzidas na microestrutura dos concretos refratários, o que poderia ter acontecido em caso de incompatibilidade dos coeficientes de expansão térmica entre as distintas fases formadas. Portanto, CAC e HA foram adequados para produzir concretos refratários contendo ZnO que mostraram fortalecimento em temperaturas intermediárias (~ 800 °C).

A influência da formação de fases *in-situ* nas variações dimensionais foi avaliada por sinterabilidade assistida para concretos refratários contendo ZnO, e os resultados foram comparados com seus equivalentes contendo MgO. A Figura 3.7 (a) mostra a variação linear em porcentagem, enquanto a Figura 3.7 (b) apresenta sua derivada de primeira ordem (taxa de expansão). A 1500 °C, todas as amostras atingiram estabilidade dimensional, pois nenhuma mudança significativa foi detectada durante o patamar de 2 h a 1500 °C. Em relação às composições ligadas com CAC, a formação de hibonita (CA_6) destacou-se como um pico notável de taxa de expansão, que não foi detectado nos concretos refratários ligados com HA. Além disso, é importante notar que as composições contendo ZnO densificaram na faixa de 1200 – 1350 °C (para ZA-6C) e 1200 – 1500 °C (para ZA-6A), o que é atribuído à formação de uma fase líquida, como discutido anteriormente (Figura 3.6). Embora essa fase líquida também seja prevista para ser gerada nas composições contendo MgO, a formação expansiva de $MgAl_2O_4$ contrabalanceou parcialmente seu efeito.

No entanto, o resultado mais significativo trazido por essa análise foi a distinta temperatura de espinelização dos sistemas. Enquanto a formação de $MgAl_2O_4$ resultou em uma taxa máxima de expansão próxima a 1300 °C, a formação de $ZnAl_2O_4$ induziu um comportamento análogo a 1100 °C. Além disso, o pico da taxa de expansão relacionado à formação de $ZnAl_2O_4$ foi mais estreito do que os de $MgAl_2O_4$. Essas tendências estão em sintonia com a maior reatividade esperada para o ZnO e apontam para a possibilidade de usar essa matéria-prima para reduzir a temperatura máxima de tratamento térmico aplicado para produzir concretos refratários à base de espinélio, o que levaria a redução de impacto ambiental e custo.

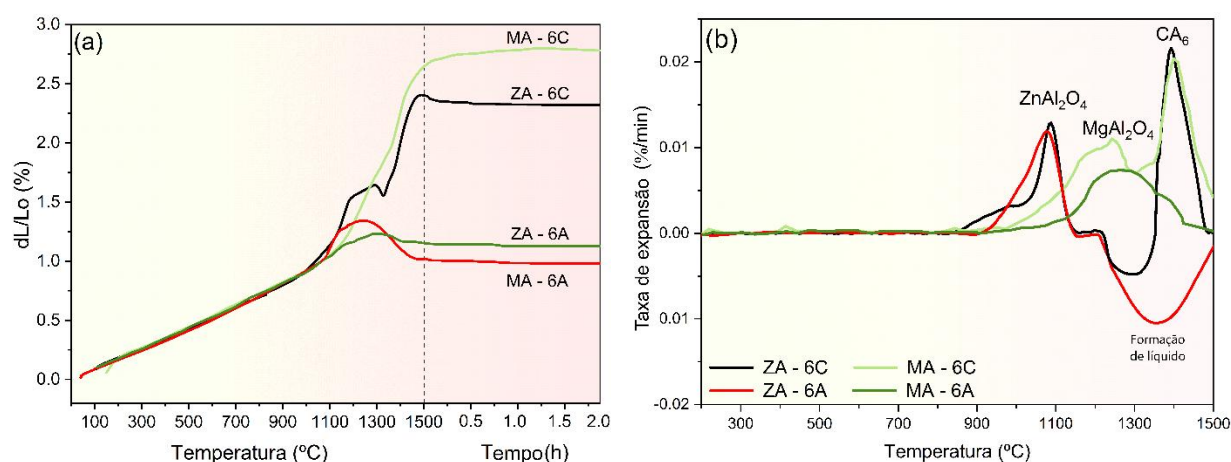


Figura 3.7: (a) Sinterabilidade assistida, e (b) taxa de expansão dos concretos. Dados para composições contendo MgO foram extraídos de [68].

Embora a sinterabilidade assistida forneça alguns *insights* sobre a cinética de formação de gahnita e espinélio, essa análise negligencia aspectos energéticos significativos, pois se baseia apenas nas mudanças dimensionais das amostras. Portanto, para considerar o fluxo de energia relacionado à formação dos espinélios, misturas equimolares de alumina e ZnO ou MgO tiveram seu perfil calorimétrico avaliado por calorimetria exploratória diferencial (DSC) até 1500 °C (veja a Figura 3.8). Em consonância com a sinterabilidade assistida, a análise DSC mostrou que a gahnita começou a se formar perto de 850 °C e teve sua taxa máxima de formação a 1002 °C. Para o espinélio de magnésia, essas temperaturas foram 1198 °C e 1364 °C, respectivamente. Além disso, pôde-se confirmar que o pico de formação da gahnita é mais estreito e resulta em uma reação exotérmica de maior intensidade do que a do espinélio de magnésia (109 J.g⁻¹ e 22 J.g⁻¹, respectivamente), o que indica que a formação de espinélio MgAl₂O₄ ocorre em uma faixa mais extensa de temperaturas e com menos liberação de energia. Estes resultados estão de acordo com os publicados por Branson [17] que, ao estudar a cinética da geração de ZnAl₂O₄, destacou que a formação de espinélio MgAl₂O₄ é um processo contradifusional, enquanto a formação de gahnita ocorre em uma transferência unidirecional de ZnO através da Al₂O₃. Embora essa cinética acelerada da formação de gahnita pareça promissora – visto que temperaturas mais baixas serão necessárias para produzir

concretos refratários à base de espinélio – a rápida difusão unidimensional de ZnO pode impactar outras propriedades devido ao efeito Kirkendall (ver seção 3.2.1).

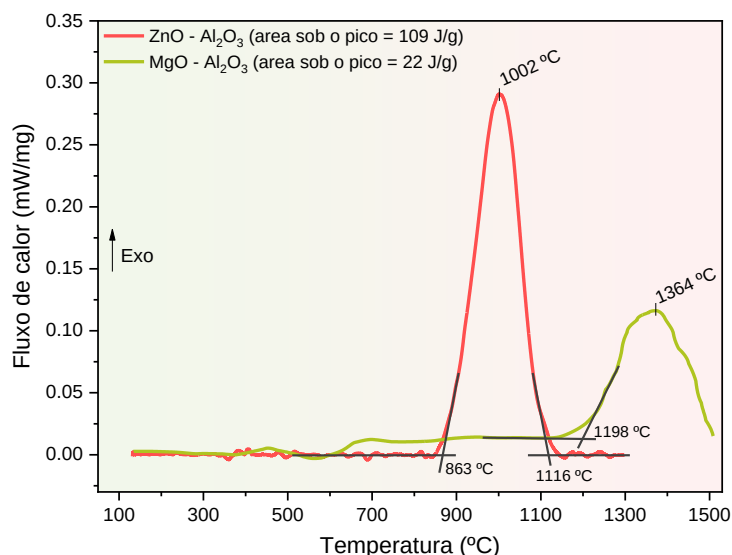


Figura 3.8: Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos sistemas ZnO-Al₂O₃ (vermelho) e MgO-Al₂O₃ (verde) até 1500 °C, sob uma taxa de 20 °C.min⁻¹.

Com relação à análise DSC, apenas pequenas amostras (até 100 mg) podem ser testadas, o que não é representativo de uma composição com agregados grosseiros – como é o caso dos concretos refratários. Assim, os concretos refratários contendo ZnO e MgO tiveram sua tendência de espinelização avaliada por difração de raios-X quantitativa (DRX) após tratamento térmico em diferentes temperaturas com patamar de 5 h (Figura 3.9).

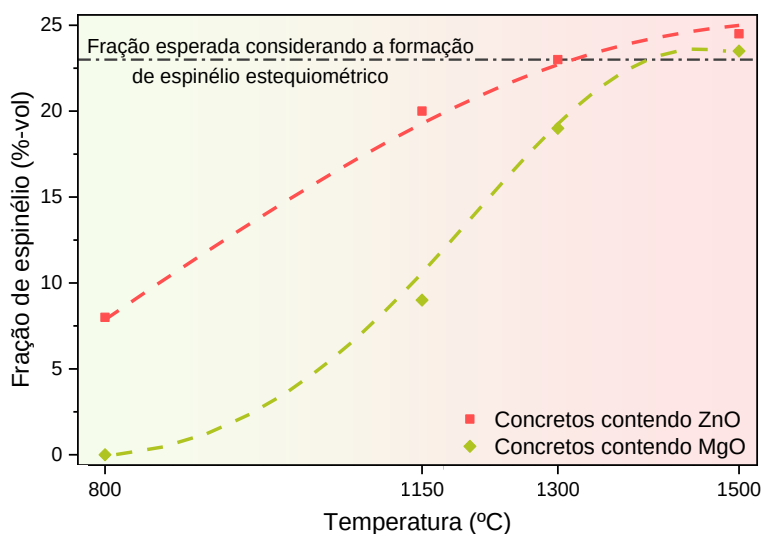


Figura 3.9: Fração de espinélios formados em função da temperatura para os concretos refratários contendo ZnO (vermelho) e MgO (verde).

As análises de difração apresentadas na Figura 3.9 confirmaram que as composições contendo ZnO exibiram formação de fase do tipo espinélio em temperaturas inferiores. A 1300 °C, toda a gahnita esperada foi gerada, no entanto, o MgAl_2O_4 precisou de temperaturas mais altas para ser formada, o que está em consonância com as análises de sinterabilidade assistida e DSC. Além disso, o resultado que se destacou foi a fração de espinélio após queima a 1500 °C por 5 h. Embora os concretos refratários tenham sido projetados para apresentar 23 vol% no equilíbrio, as composições contendo ZnO e MgO exibiram uma fração maior que esta. Tal comportamento é atribuído à grande solubilidade de alumina em ambas as estruturas quando em alta temperatura [ver cálculos termodinâmicos reportados na (Figura 3.10)]. Assim, esta introdução adicional de Al_2O_3 em ambas as estruturas resulta em uma maior fração volumétrica final.

Além da sinterabilidade assistida (apresentada na Figura 3.7), os concretos refratários também foram avaliados quanto a sua variação linear dimensional e porosidade aparente após a queima em diferentes temperaturas por 5 h (Figura 3.11). A 1150 °C, as amostras contendo ZnO apresentaram mudanças dimensionais superiores do que suas contrapartes contendo MgO, o que se deve à menor temperatura de formação do ZnAl_2O_4 . O aumento da temperatura de queima, por sua vez, resultou em uma menor expansão das amostras contendo ZnO, enquanto induziu uma maior expansão das amostras contendo MgO. Essa tendência pode ser atribuída ao processo de densificação e à formação de MgAl_2O_4 , respectivamente. Em relação à variação volumétrica associada à formação dessas duas fases, a densidade de cada precursor (MgO, ZnO e Al_2O_3) e dos respectivos espinélios foi medida usando o refinamento de Rietveld dos perfis de DRX.

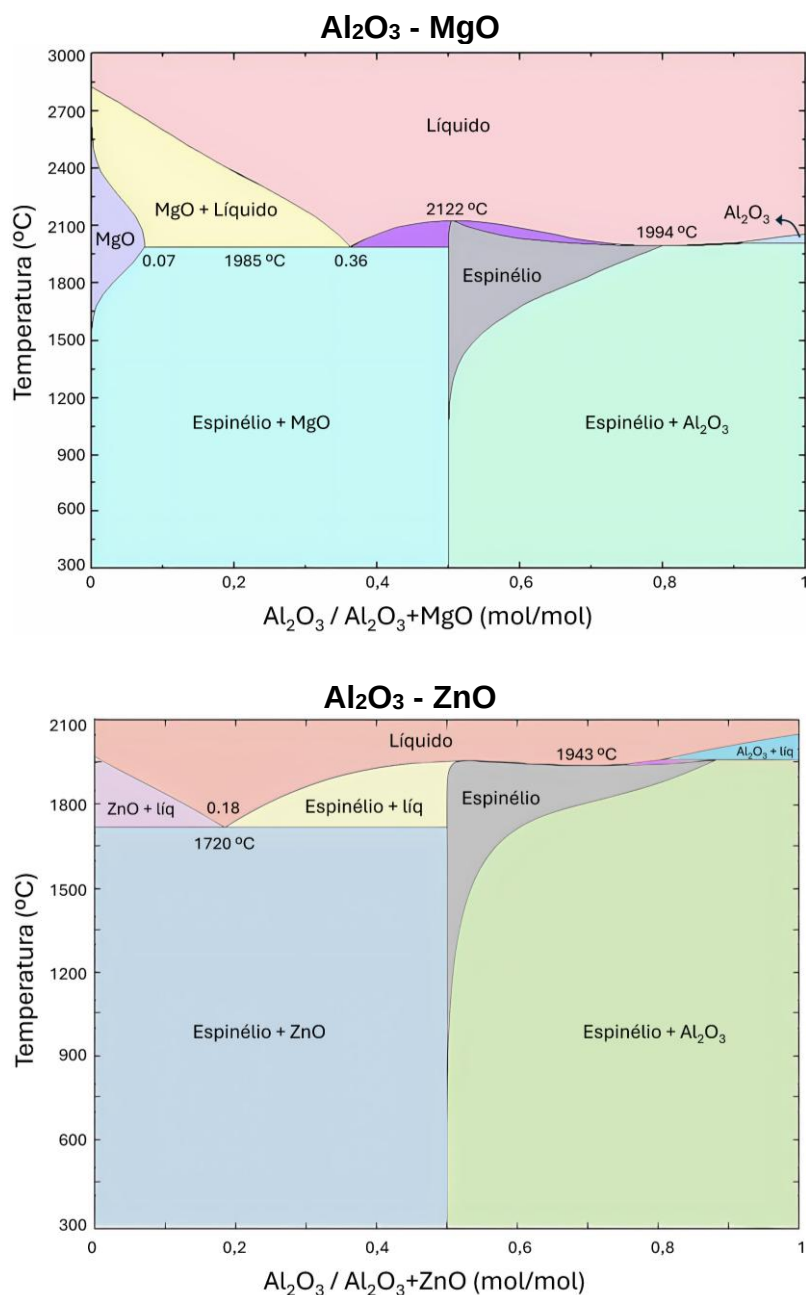


Figura 3.10: Diagrama de fases dos sistemas Al_2O_3 - MgO e Al_2O_3 - ZnO obtido por termodinâmica computacional.

Essa técnica permite a medição do volume da célula unitária para cada fase e, conhecendo o peso dos átomos que ocupam cada célula, a densidade da fase pode ser calculada. Portanto, a densidade medida (ρ), a massa molar (MM) e o volume molar (V_M) de cada fase foram usados para calcular a variação volumétrica (ΔV) relacionada à formação de MgAl_2O_4 e gahnita, como apresentado na Figura 3.12. Por meio desta análise, foi possível constatar que a formação de MgAl_2O_4 induz uma expansão de $\sim 8,4$ vol%, enquanto para

ZnAl_2O_4 é esperada uma retração de $\sim 0,25$ vol%. Em outras palavras, a expansão observada para as composições contendo ZnO ocorre devido ao efeito Kirkendall ou à formação de CA_6 (para a composição contendo CAC), enquanto para as composições contendo MgO, a formação expansiva de MgAl_2O_4 atua como um mecanismo adicional. Portanto, embora se espere um efeito Kirkendall significativo durante a formação de gahnita, adicionar ZnO em vez de MgO como indutor de espinélio resulta em uma menor expansão geral após a queima.

Além disso, devido à formação do hexaluminato de cálcio (CA_6), os concretos refratários ligados com CAC passaram por uma alta expansão entre 1300 °C e 1500 °C. Comportamento semelhante foi observado para os valores de porosidade aparente (também mostrado na Figura 3.11), já que a formação expansiva de espinélio ou CA_6 leva à criação de porosidade devido ao efeito Kirkendall e ao crescimento assimétrico dos grãos, respectivamente. Assim, é importante ressaltar que embora valores de porosidade próximos tenham sido alcançados para as composições contendo MgO ou ZnO, a distribuição e a morfologia dos poros podem variar significativamente, afetando as propriedades mecânicas, como será discutido nos resultados a seguir.

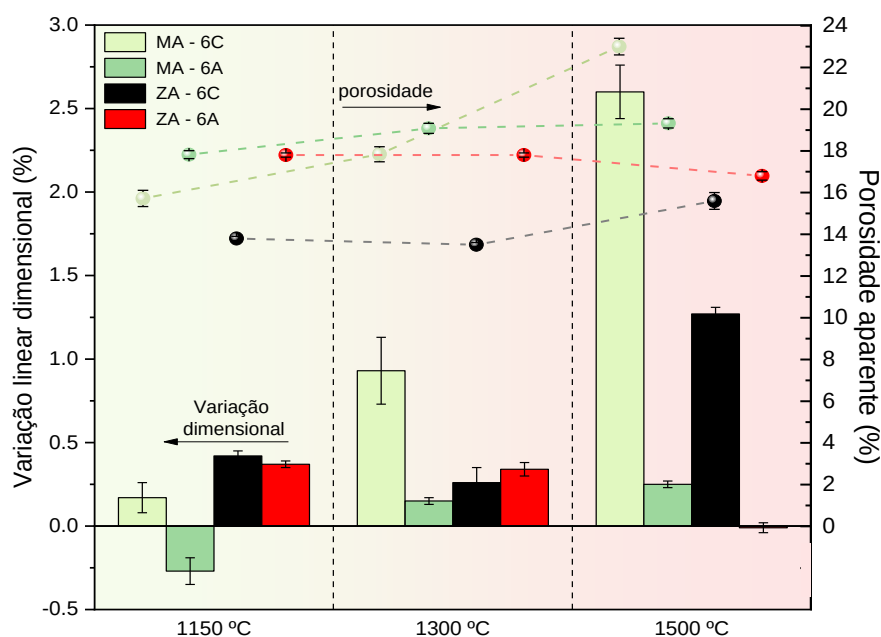


Figura 3.11: Mudanças dimensionais lineares e porosidade dos concretos refratários contendo ZnO e MgO após a queima na temperatura indicada por 5 h. Dados para composições contendo MgO foram extraídos de [68].

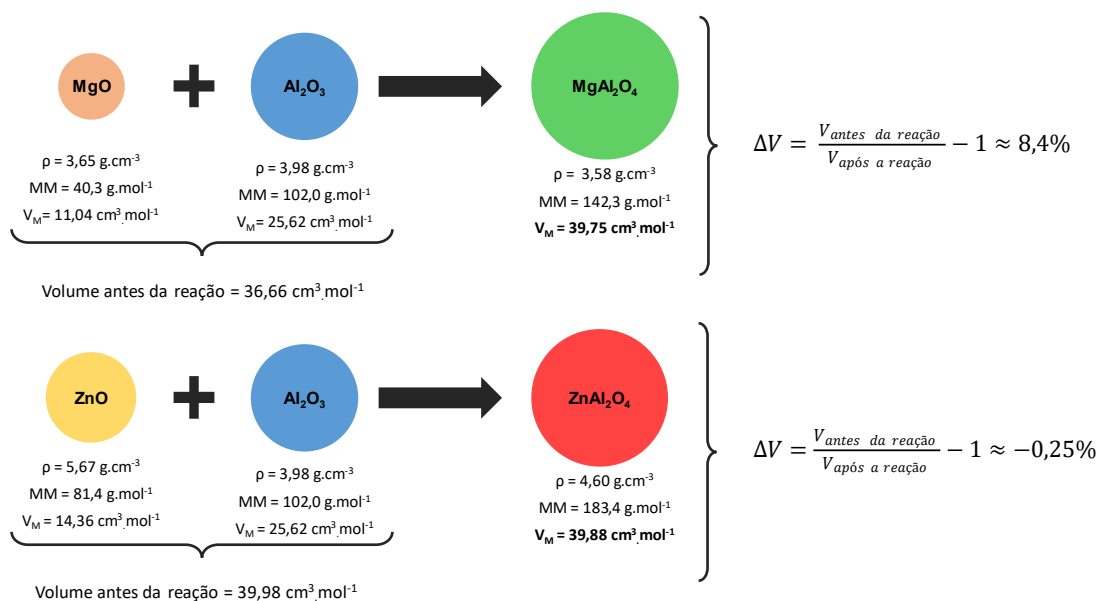


Figura 3.12: Representação ilustrativa do cálculo feito para estimar a variação volumétrica (ΔV) devido à formação de MgAl₂O₄ ou ZnAl₂O₄ a partir dos precursores óxidos.

Tendo avaliado o comportamento dilatométrico e da porosidade das diferentes composições, barras de cada formulação foram avaliadas pelo teste de flexão em 3 pontos e seu módulo de ruptura a frio (CMOR) foi calculado (Figura 3.13). O sistema ligante mostrou ter uma influência maior sobre o CMOR do que os aditivos indutores de espinélio (MgO e ZnO), visto que os concretos ligados com HA exibiram quase metade da resistência mecânica comparado aos ligados com CAC. Essa tendência está em consonância com os resultados de E *in-situ* (apresentados na Figura 3.5). Quanto ao impacto dos indutores de espinélio, para todas as composições, exceto as contendo CAC a 1500 °C, o MgO resultou em um CMOR superior. Uma explicação provável para esse comportamento é a diferente morfologia dos poros gerados durante o tratamento térmico dos concretos refratários (será mostrado na Figura 3.15). Como discutido, embora as composições contendo MgO e ZnO apresentem valores de porosidade semelhantes quando comparadas com o mesmo sistema ligante, para a primeira, esses poros são criados pela formação expansiva de MgAl₂O₄ e um efeito Kirkendall moderado, resultando em poros distribuídos de maneira mais homogênea. Por outro lado, para os sistemas contendo ZnO, a geração de poros depende principalmente do efeito Kirkendall, que é mais

significativo neste caso devido à maior taxa de difusão de Zn^{2+} em comparação com Mg^{2+} , implicando em poros na interface matriz/agregado, o que é prejudicial à resistência mecânica.

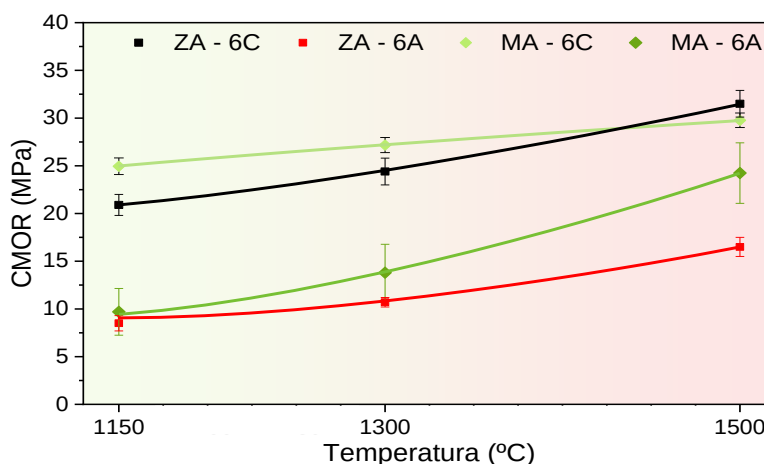


Figura 3.13: Módulo de ruptura a frio avaliado pelo teste de flexão em 3 pontos. Cada composição foi queimada na temperatura indicada por 5 h. Dados para composições contendo MgO foram extraídos de [68] e usados como referência.

Adicionalmente, amostras de cada composição queimadas a 1500 °C por 5 h tiveram sua resistência ao dano por choque térmico avaliada por medições não destrutivas do módulo elástico após ciclos térmicos ($\Delta T = 1000$ °C). A Figura 3.14 (a) apresenta os valores absolutos do módulo elástico (GPa), enquanto a Figura 3.14 (b) mostra os valores retidos (%). O valor inicial de E para todas as composições está em sintonia com os resultados de CMOR (ver Figura 3.13), destacando a confiabilidade das duas técnicas para avaliar o desempenho mecânico dos concretos refratários. Após ciclos térmicos subsequentes, é evidente a menor degradação enfrentada pelos concretos contendo ZnO. Embora ZA-6A tenha um valor inicial de E menor, a mesma tendência foi detectada para ZA-6C. Essa resistência ao dano por choque térmico aprimorada dos concretos contendo ZnO pode ser atribuída à formação de ZnAl_2O_4 , pois esta fase apresenta um coeficiente de expansão térmica menor do que o MgAl_2O_4 ($6,4 \times 10^{-6}$ °C⁻¹ e $9,8 \times 10^{-6}$ °C⁻¹ na faixa de 600 °C – 1200 °C, respectivamente [125–127]). Além disso, embora a maior quantidade de fase líquida formada, que é mais frágil à temperatura ambiente do que as fases cristalinas, a composição ZA-6C apresentou alta resistência ao dano por choque térmico.

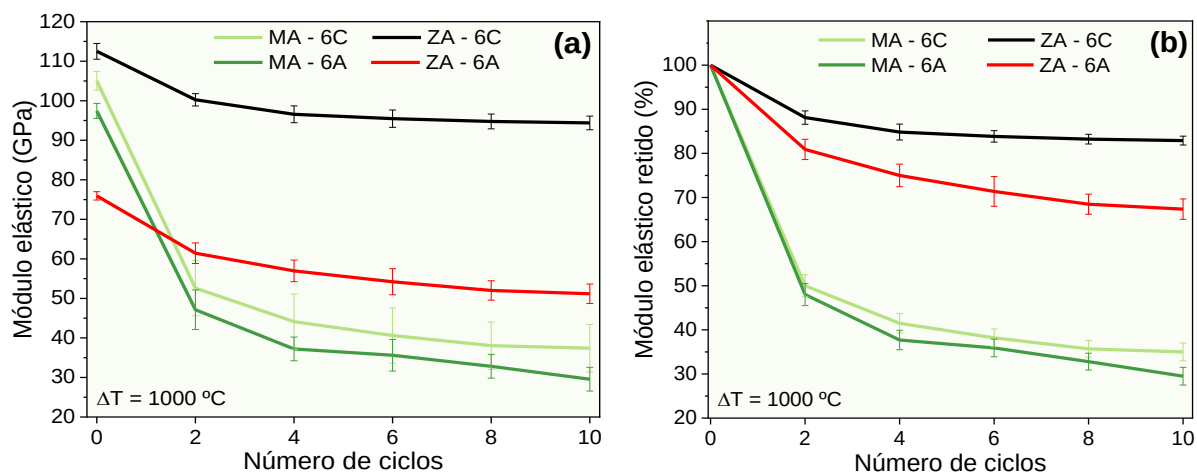


Figura 3.14: Resistência ao dano por choque térmico ($\Delta T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) para amostras queimadas a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 h. Os valores absolutos são mostrados em (a), enquanto (b) mostra a porcentagem do módulo elástico retido. Dados para composições contendo MgO foram extraídos de [68] e usados como referência.

Por fim, com o objetivo de avaliar as mudanças microestruturais induzidas pelo uso de ZnO ou MgO como indutores de fases tipo espinélio, foi realizada análise de MEV/EDS para as amostras queimadas a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 h (ver Figura 3.15). Para os concretos ligados com HA, foi possível observar que apenas alumina e as fases tipo espinélio foram detectadas, enquanto os ligados com CAC mostraram a formação de hibonita (CA_6), o que está em sintonia com as análises de sinterabilidade assistida e DRX (Figura 3.7 e Figura 3.9, respectivamente). Além disso, uma boa homogeneidade da microestrutura foi verificada em todas as composições. Vale destacar que, embora a fase líquida rica em sílica não tenha sido detectada visualmente pelas imagens de SEM, as análises de EDS mostraram uma dispersão uniforme de íons de silício na microestrutura dos concretos refratários, indicando que o líquido estava distribuído de maneira também homogênea. No entanto, o principal resultado desta análise foi o distinto aspecto morfológico da geração de MgAl_2O_4 e ZnAl_2O_4 . Enquanto o primeiro foi nucleado mais uniformemente na microestrutura do concreto refratário, o que pode ser atribuído ao aspecto de formação contradifusional da reação entre Al_2O_3 e MgO, o último permaneceu quase exclusivamente na interface das partículas de alumina devido à unidirecionalidade da difusão de ZnO na alumina.

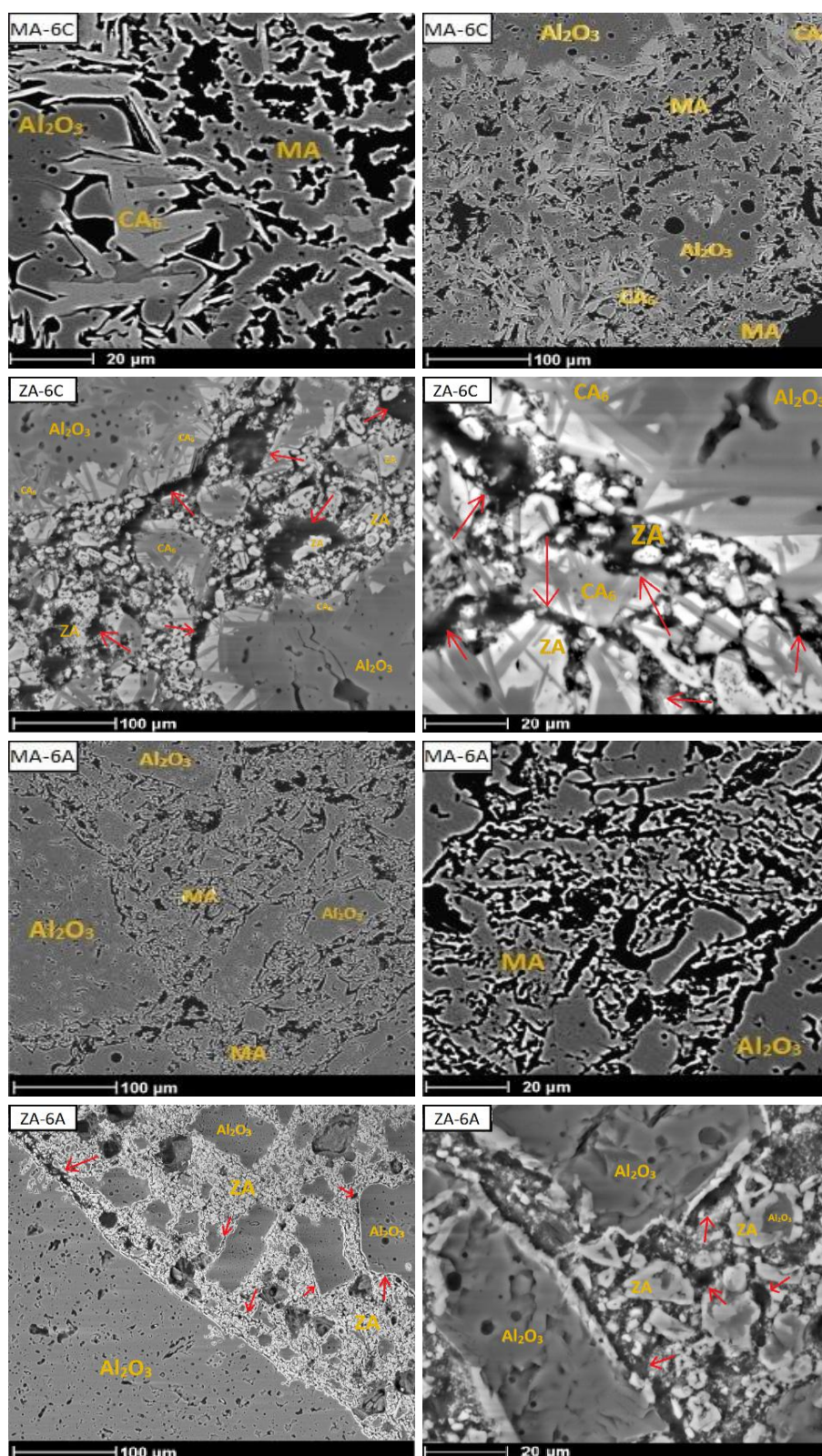


Figura 3.15: Avaliações microestruturais (BSE) dos concretos refratários contendo MgO e ZnO ligados com 6 %-p de CAC ou HA, após tratamento térmico a 1500°C por 5 h. Setas vermelhas indicam vazios provavelmente gerados pelo efeito Kirkendall. Imagens das composições contendo MgO extraídas de [68].

Assim, em contraste com o espinélio de MgO, no qual os vazios são formados de maneira distribuída ao longo da microestrutura, os poros induzidos pela formação de gahnita estão localizados preferencialmente na interface de grãos grandes de alumina, causando um desprendimento parcial dos agregados em relação à matriz. Além do efeito Kirkendall, outro fenômeno que concorre para a geração destes poros na interface dos agregados é a desinterização gerada pela maior densificação da matriz do concreto contendo ZnO (partículas de ZnO possuem d_{50} quase 50 vezes menor que as de MgO).

Por um lado, essa característica de poros localizados ajuda a aumentar a resistência ao dano por choque térmico, pois as tensões geradas nos ciclos térmicos podem ser aliviadas mais facilmente. Por outro lado, esse desprendimento parcial causa maior friabilidade (observada durante o manuseio das amostras) e pode impactar negativamente outras propriedades importantes do refratário, como sua resistência à erosão e corrosão. Portanto, comparado ao MgO, a adição de ZnO foi eficaz para produzir concretos refratários com menor temperatura de formação de espinélio, menor expansão após queima até 1500 °C por 5 h, resistência mecânica a frio adequada (dependendo do sistema de ligante) e maior resistência ao dano por choque térmico. No entanto, outras propriedades-chave, como resistência à corrosão, resistência à erosão e módulo de ruptura a quente, devem ser avaliadas para esclarecer a viabilidade da aplicação desse tipo de material como revestimento refratário em equipamentos para fabricação de aço.

3.5 Conclusões

Os efeitos da substituição de MgO por ZnO como aditivos indutores de espinélio em concretos refratários ligados com CAC ou HA foram avaliados. Para isso, a fração volumétrica de espinélio estequiométrico formado no equilíbrio termodinâmico foi fixada em 23 vol%. As medições *in-situ* de módulo elástico confirmaram um processo de fortalecimento mecânico a temperaturas intermediárias (~ 800 °C) nas composições contendo ZnO, independentemente do sistema ligante utilizado (CAC ou HA). A sinterabilidade assistida e a variação

dimensional mostraram a menor temperatura de formação de espinélio e a menor expansão induzida pela formação de ZnAl_2O_4 em comparação com o MgAl_2O_4 .

A taxa de formação mais rápida de gahnita foi confirmada por DSC e DRX. Em sintonia com a literatura, verificou-se que esta reação ocorre em uma faixa de temperaturas mais estreita e com maior liberação de energia, atribuída à difusão unidimensional do ZnO na alumina. Embora a maior cinética da formação de gahnita pareça promissora, pois temperaturas mais baixas serão necessárias para produzir concretos refratários contendo fases do tipo espinélio formadas *in-situ*, a rápida difusão unidirecional do ZnO pode impactar outras propriedades devido aos poros gerados pelo efeito Kirkendall, confirmado pelas análises de MEV. Assim, observou-se que a formação de MgAl_2O_4 resultou em vazios mais uniformemente distribuídos, enquanto os poros induzidos pela formação de gahnita estão localizados preferencialmente na interface de agregados de alumina.

Adicionalmente, o papel central desempenhado pelo sistema de ligante na resistência mecânica dos concretos refratários foi avaliado pelo módulo de ruptura a frio, apontando que o ZnO resultou em um CMOR inferior. Além disso, as composições contendo ZnO apresentaram uma maior resistência ao dano por choque térmico, o que pode ser atribuído ao seu coeficiente de expansão térmica mais baixo ($6,4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para ZnAl_2O_4 e $9,8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para MgAl_2O_4 na faixa de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ – $1200 \text{ }^\circ\text{C}$) e aos poros interfaciais gerados devido ao efeito Kirkendall. Apesar dessas características interessantes, outras propriedades-chave, como resistência à corrosão e erosão, e módulo de ruptura a quente, devem ser avaliadas para esclarecer a viabilidade da aplicação de concretos refratários contendo ZnO como revestimento refratário em equipamentos para fabricação de aço. De qualquer forma, como será discutido no próximo capítulo, viu-se que o ZnO adicionado nestes materiais é altamente susceptível de volatilização a depender da atmosfera e temperatura a que o material é aplicado. Assim, vê-se maior potencial de aplicação de concretos contendo ZnO em aplicações cuja atmosfera possua elevada $p(\text{O}_2)$ ou naquelas de menor solicitação térmica, como a indústria de alumínio.

CAPÍTULO 4 – COMPARAÇÃO ENTRE SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL E ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DE CONCRETOS CONTENDO ZnO⁺

4.1 Introdução com síntese dos conceitos fundamentais

Para compreender o contexto deste capítulo, é necessário, inicialmente, que se entenda as diferenças entre os processos de aquecimento convencional e o induzido por micro-ondas. O processo de sinterização tradicional, por meio de aquecimento utilizando resistências elétricas ou queimadores a gás, baseia-se no aquecimento das peças por fenômenos indiretos de condução e convecção. Neste aspecto, a energia térmica é transferida através de gradientes térmicos de fora para dentro do compacto cerâmico [128], limitando as taxas de aquecimento que podem ser impostas ao material. Por outro lado, a sinterização assistida por micro-ondas não depende da difusão do calor através das superfícies do material uma vez que a energia é transportada por meio de radiação, que é capaz de penetrar o material, aquecendo-o de forma muito mais homogênea [128,129]. Deste modo, os menores gradientes térmicos gerados nas peças permitem com que estas sejam aquecidas a taxas muito elevadas (da ordem de dezenas ou mesmo centenas de graus Célsius por minuto). Com isto, obtém-se tanto reduções significativas no tempo gasto no processo de sinterização, quanto maior refinamento e menor porosidade da microestrutura gerada, visto que sob estas condições de aquecimento os processos de densificação são favorecidos em detrimento do *coarsening* das partículas [128,130,131].

Além da possível redução de tempo e melhora das propriedades, a sinterização por micro-ondas também tem um elevado potencial de reduzir as emissões de gás carbônico relacionadas à queima do material visto que a energia de *input* é elétrica e pode ser gerada por fontes renováveis [128]. Ademais este processo de sinterização permite uma elevada taxa de conversão (> 90 %) entre energia eletromagnética e térmica, levando a uma alta eficiência

⁺ Baseado no texto publicado no *Journal of the European Ceramic Society* em Junho de 2023 (<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.06.063>)



energética [128]. De fato, Ibn-Mohammed *et al.* [132] compararam diferentes métodos de sinterização aplicados à três tipos distintos de materiais comerciais (pastilhas de PZT, BaTiO₃ e ZnO), indicando benefícios energéticos e ambientais quando da sinterização assistida por micro-ondas em comparação com a sinterização convencional. Resultados similares foram reportados em diversos artigos ao longo dos últimos anos [128,129,131], sempre mostrando que, para materiais susceptíveis às micro-ondas (ou seja, que apresentam alto valor de tangente de perda), a aplicação desta técnica de sinterização resulta em maior produtividade, eficiência energética e propriedades.

Contudo, apesar das vantagens mencionadas acima, a sinterização por micro-ondas não é isenta de deficiências e desafios. A técnica requer o uso de equipamentos geralmente mais caros que os necessários para a sinterização convencional [133]. Além disso, a sinterização por micro-ondas deve ser realizada dentro de uma cavidade com um sofisticado sistema de isolamento eletromagnético, o que, além de encarecer o equipamento, dificulta muito a coleta de dados em tempo real e o monitoramento das interações de micro-ondas durante o funcionamento do equipamento [128,132]. A falta de tais dados torna bastante desafiador o entendimento dos fenômenos que estão ocorrendo durante a sinterização por esta técnica. Deste modo, a ausência de dados *in-situ* somada às muitas variáveis que podem ser alteradas (taxa de aquecimento, uniformidade do campo eletromagnético, frequência das ondas eletromagnéticas, tipo de material susceptor utilizado, etc.) levam a uma dificuldade da definição dos parâmetros otimizados de operação. Assim, para tirar vantagem das características promissoras do aquecimento de micro-ondas é necessário que se compreenda bem como o material que está sendo processado interage com tal radiação.

Os materiais podem interagir com as micro-ondas de três maneiras distintas [134], como ilustrado nas três primeiras situações apresentadas na Figura 4.1. Eles podem ser transparentes a elas e, com isto, apresentarem baixa perda dielétrica, o que permite a passagem das micro-ondas sem perdas significativas de intensidade; podem ser opacos, refletindo as micro-ondas sem

que haja penetração e, assim, dissipação de calor [134]; ou podem ser parcialmente absorvedores desta radiação, apresentando elevada perda dielétrica e, assim, dissipando energia térmica (aquecendo) a depender do fator de perda dielétrica. Adicionalmente, um quarto caso se torna possível, no qual o corpo apresenta uma absorção mista, ou seja, apresenta fases com diferentes características de interação com as micro-ondas. Este fenômeno de dissipação de calor pela exposição à radiação eletromagnética é quantificado pela tangente de perda do material ($\tan \delta$), que será uma função da temperatura do sistema e da frequência da onda eletromagnética, além da composição e da microestrutura do material [129]. Assim, quanto maior o valor de $\tan \delta$, maior é a fração da energia eletromagnética incidente que se transforma em energia térmica.

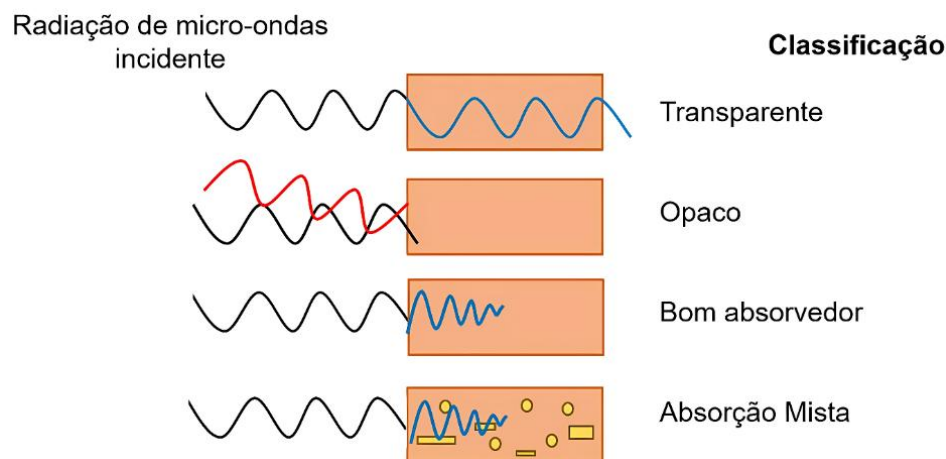


Figura 4.1: Interação das micro-ondas com diferentes tipos de materiais. Adaptado de [135] e [136].

Assim, para que a sinterização assistida por micro-ondas seja eficaz, é necessário que as fases presentes no material interajam com esta radiação, convertendo os campos eletromagnéticos em energia térmica. Esses aspectos dependem das propriedades dielétricas e magnéticas dos materiais. Porém, para a maioria dos óxidos cerâmicos amplamente utilizados em materiais refratários (por exemplo, Al_2O_3 , MgO e SiO_2), que são transparentes às micro-ondas em temperatura ambiente, o aquecimento por esta rota não ocorre sem a utilização de materiais susceptores [137]. Contudo, a escalabilidade desse processo de sinterização para a produção industrial, como no caso dos refratários, ainda é um desafio [138]. Apesar de haver relatos de concretos refratários secos por micro-ondas [139], há uma escassez de publicações sobre a utilização de micro-

ondas para sinterização de refratários. Deste modo, a adição de compostos que absorvem micro-ondas pode facilitar o uso de aquecimento assistido por esta radiação na sinterização de materiais refratários. De acordo com Bhattacharya e Basak [129,137], a zircita (ZnO) é um candidato promissor devido à sua boa absorção de micro-ondas acima de 200 °C, apesar de ainda necessitar de um susceptor para iniciar o processo de aquecimento em temperaturas menores que 200 °C. Os altos valores de tangente de perda ($\tan \delta$) apresentadas pelo ZnO quando exposto à radiação no comprimento das micro-ondas, da temperatura ambiente até mais de 1000 °C, suscitam a possibilidade de aplicar o método de sinterização assistida por micro-ondas em amostras de concreto aluminoso contendo este óxido [21,140–142].

Neste sentido, não foram encontrados na literatura (incluíram-se buscas em bases científicas, como a Web of Science, e de patentes, como a Patentscope e Derwent Innovations Index) menções sobre a aplicação da técnica de sinterização assistida por micro-ondas em materiais cerâmicos refratários. Esta falta de trabalhos abordando tal tema pode ser atribuída, principalmente, à larga utilização de alumina, que é um óxido muito transparente à micro-ondas até elevadas temperaturas (baixa tangente de perda), na composição de materiais refratários. Deste modo, avaliou-se, nesta tese, a factibilidade da utilização da técnica de sinterização por micro-ondas aplicada à refratários aluminosos contendo ZnO . Amostras sinterizadas por ambas as técnicas (micro-ondas e convencional) foram comparadas tanto em relação às suas propriedades termomecânicas (módulo de ruptura, módulo elástico, resistência ao dano por choque térmico, etc.), quanto às diferenças nas quantidades de energia e tempo necessárias para sua produção.

4.2 Materiais e métodos

Os concretos vibrados analisados neste capítulo foram produzidos com uma distribuição de empacotamento de partículas que seguiu o modelo de Andreasen ($q = 0,26$) e segundo o procedimento descrito no Capítulo 3. Alumina calcinada e tabular (CL370 e T60/T64, Almatiss, Alemanha) foram usadas como

fontes de Al_2O_3 , enquanto 11,4 %-p de ZnO (grau analítico, Basile Química, Brasil) foi adicionado para induzir a formação de 23,1 %-v (25,7 % em peso) de ZnAl_2O_4 após a queima. Os concretos foram ligados com 6 %-p de cimento de aluminato de cálcio (CAC, Secar 71, Imerys Aluminates, França) e dispersos usando 0,2 %-p de um surfactante comercial (Castament FS60, BASF, Alemanha), conforme mostrado na Tabela 4.1 (a). A mistura seca foi homogeneizada por 5 minutos em um reômetro especialmente projetado para processar concretos refratários [143] e, em seguida, foi adicionado 3,8 %-p de água destilada, resultando em um concreto com fluidez vibrada de 150 % (segundo ASTM C 1445). A suspensão foi moldada em barras (25 mm x 25 mm x 150 mm), curada em câmara climática (VC 2020, Vötsch, Alemanha) por 24 h a 50 °C e 80 % de umidade relativa, seca a 110 °C por mais 24 h e calcinada a 600 °C por 5 h para decompor as fases hidratadas e orgânicas introduzidas pelo uso do CAC e do aditivo dispersante, respectivamente.

As amostras calcinadas foram sinterizadas em diferentes temperaturas até 1600 °C usando um forno elétrico convencional (modelo BF51314C, capacidade de cavidade de 2,5 L, Lindberg/blue, EUA) ou até 1700 °C em equipamento de micro-ondas (modelo MS6K, cavidade multimodo, 2,45 GHz, capacidade útil de cavidade de ~ 3 L, Cober Electronics, EUA) com potência efetiva (também referida como potência não refletida ou direta) de até 4 kW e carbeto de silício como susceptor [129]. No primeiro caso, foi aplicada uma taxa de aquecimento constante de 2 °C.min⁻¹ e um tempo de permanência de 5 h, enquanto no segundo, utilizou-se 50 °C.min⁻¹ até 1100 °C e 20 °C.min⁻¹ acima desta temperatura, com um tempo de patamar de 15 minutos. Para garantir o controle adequado da temperatura, um termopar tipo B (Thermo Fisher Scientific, EUA) ou um pirômetro (MA2S, Marathon Series, Raytek, EUA) foram usados nos equipamentos convencionais e de micro-ondas, respectivamente. Além disso, em ambos os fornos, a potência elétrica necessária para a queima do material foi monitorada usando o potenciômetro incorporado em cada equipamento (BF51314C e MS6K, para os fornos elétrico e de micro-ondas, respectivamente). As condições de sinterização descritas deram origem ao sistema de nomenclatura mostrado na Tabela 4.1 (b).

Tabela 4.1: (a) Composição geral do concreto refratário utilizado e (b) nomenclatura usada para os diferentes métodos de aquecimento.

(a)		(b)		
Matéria-prima	%-p	Método de aquecimento	Temperatura máxima	Nomenclatura
TA<6 mm	77.6	Forno elétrico	1150 °C	EF-1150
CL370	5.0		1300 °C	EF-1300
CAC	6.0		1500 °C	EF-1500
ZnO	11.4	Micro-ondas	1150 °C	MW-1150
			1200 °C	MW-1200
			1280 °C	MW-1280
			1300 °C	MW-1300
			1500 °C	MW-1500
			1700 °C	MW-1700

Após a sinterização, todas as amostras tiveram sua perda de massa avaliada com uma balança analítica (modelo TS400D, Ohaus, EUA). O módulo de elástico foi medido pela técnica não destrutiva de ressonância de barras (equipamento Scanelastic, ATCP Physical Engineering, Brasil). O módulo de ruptura a frio (CMOR) foi medido em equipamento MTS 810 (MTS Systems, EUA) sob flexão em 3 pontos (ASTM C133 – 97) e utilizando 8 amostras para cada temperatura de sinterização. A quantificação mineralógica foi realizada aplicando o refinamento de Rietveld (software Topas, versão 4.2, Bruker, EUA) nos padrões de difração de raios-X (D8 Focus, Bruker, Alemanha) obtidos para amostras moídas (< 75 µm). A porosidade aberta e a densidade foram avaliadas pelo método de imersão baseado no princípio de Arquimedes e usando querosene como meio de imersão (norma ASTM C830-00). A densidade real da fração sólida das composições foi medida por picnometria de hélio (AccuPyc 1330, Micromeritics, EUA) e usadas, junto com a densidade medida pelo método da imersão, para calcular a porosidade total das amostras. Para algumas condições de sinterização, a microestrutura do concreto foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (Inspect S50, FEI, EUA) acoplada a um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDS). Além disso, cálculos termodinâmicos (FactSage 6.4, CRCT, Canadá) foram realizados para avaliar as

fases previstas no equilíbrio em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio (pO_2). A avaliação experimental da volatilização de zinco na gahnita (produzida estequiometricamente para esta análise) foi realizada em equipamento termogravimétrico aquecido eletricamente (STA 449 F3 Jupiter, Netzsch, Alemanha) até 1500 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e sob atmosfera oxidante (ar sintético, $pO_2 \approx 0,21$ atm) ou redutora (saturada em carbono, $pO_2 < 10^{-10}$ atm).

4.3 Resultados e discussões

Visando avaliar o efeito do método de sinterização na microestrutura do concreto refratário, as porosidades total e aberta foram medidas e estão representadas na Figura 4.2 (a). Para a queima convencional, pode-se observar que o aumento da temperatura de tratamento térmico resultou em uma diminuição tanto na porosidade aberta quanto na porosidade total, especialmente na primeira. Além disso, uma tendência geral entre porosidade total e aberta pode ser observada (indicada pela linha pontilhada vermelha), em que a porosidade total acompanha a porosidade aberta. Este comportamento é esperado para a técnica tradicional de sinterização, pois o processo de densificação geralmente atua de forma semelhante nos poros abertos e fechados localizados entre as partículas (enquanto os poros dentro dos grãos requerem uma energia maior para serem eliminados), reduzindo sua quantidade [128].

Como taxas de aquecimento mais altas favoreceram o processo de densificação em vez do *coarsening* dos grãos, esperava-se uma redução mais significativa em ambos os tipos de poros para a sinterização por micro-ondas [130,144]. No entanto, para essas amostras, o aumento na temperatura de sinterização levou a uma diminuição significativa na porosidade total, como esperado, mas com um aumento na porosidade aberta. Portanto, embora mais eficaz para densificar o concreto refratário avaliado neste trabalho, a técnica de aquecimento por micro-ondas também induziu um maior número de poros abertos. Embora esse aspecto seja abordado adiante (veja discussões na Figura 4.4), vale ressaltar que essa porosidade aberta adicional não é,

necessariamente, prejudicial às propriedades dos concretos refratários, agindo de forma distinta dependendo de seu tamanho e homogeneidade dentro da microestrutura do material.

Por um lado, se forem pequenos e bem dispersos, estes poros abertos podem induzir um aumento na energia de fratura por ramificação de trincas e/ou aumento do raio de curvatura da ponta da trinca [70,145,146]. Por outro lado, se forem grandes e mal distribuídos, esta porosidade aberta atuará como defeito crítico e caminho para infiltração de escória, reduzindo as resistências mecânica e à corrosão [56,145]. Para avaliar o impacto de cada técnica de aquecimento nas propriedades mecânicas do concreto refratário, o módulo de Young (E) e o módulo de ruptura a frio (CMOR) foram medidos e são apresentados na Figura 4.2(b).

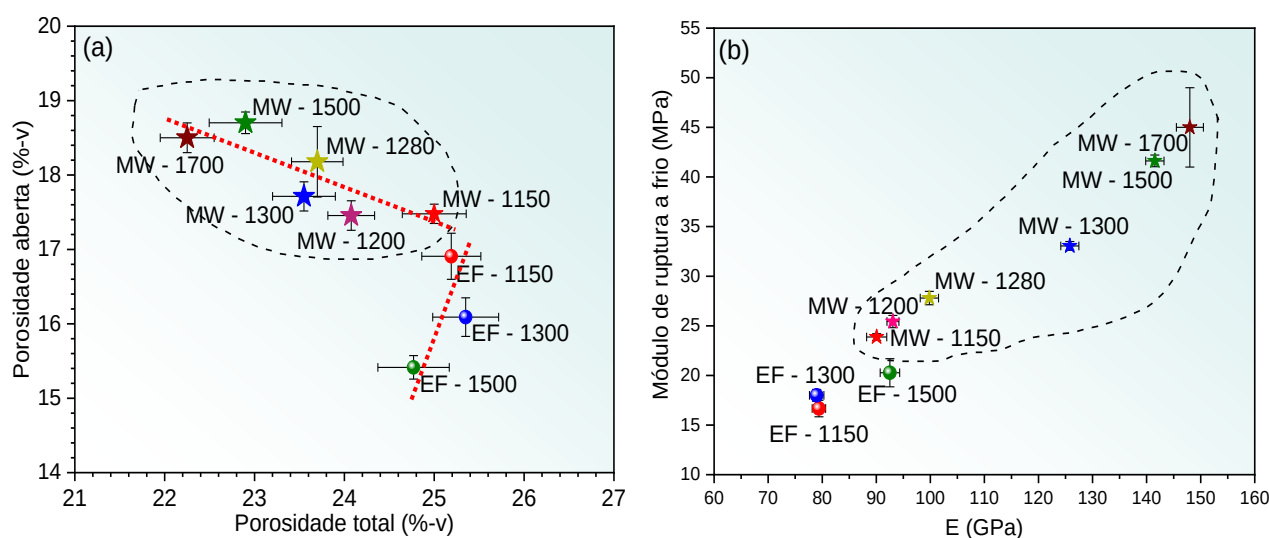


Figura 4.2: (a) Porosidade aberta e total, e (b) módulo de elasticidade e módulo de ruptura a frio para refratários sinterizados por métodos convencional (EF) e por micro-ondas (MW).

Analisando estes resultados, pode-se observar uma clara relação entre E e CMOR para ambas as técnicas de sinterização [70,147]. Além disso, embora o aumento da temperatura de sinterização tenha resultado em propriedades mecânicas aprimoradas para amostras sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas, tal efeito foi muito mais significativo para esta última. Apesar de informações adicionais sobre a distribuição de tamanho dos poros (por exemplo, usando porosimetria de mercúrio ou tomografia computacional) sejam

necessárias para avaliar seu real impacto nas propriedades mecânicas, as análises conjuntas da Figura 4.2(a) e Figura 4.2(b) apontam, como esperado, que a porosidade total desempenha um papel central na resistência mecânica.

Portanto, a significativa densificação promovida pela sinterização por micro-ondas resultou em amostras com maior E e CMOR, o que é atribuído à maior taxa de aquecimento e à difusão iônica aprimorada induzida por esta técnica não convencional de sinterização [132,138]. Observe que as amostras sinterizadas por radiação de micro-ondas a 1150 °C por 15 minutos apresentaram resistência equivalente às sinterizadas convencionalmente a 1500 °C por 5 horas. Além disso, as aquecidas por micro-ondas a 1500 °C apresentaram valores de E duas vezes superiores do que suas contrapartes sinterizadas convencionalmente. Assim, enquanto a sinterização convencional (1500 °C) durou 17,5 h para completar o cronograma de queima, o aquecimento por micro-ondas (1150 °C) exigiu menos de 40 minutos para produzir concretos com E e CMOR semelhantes, sendo vinte e seis vezes mais rápido. Se aplicado à fabricação industrial, esse procedimento de sinterização mais rápido tem potencial de resultar em reduções significativas no tempo de produção.

Além deste benefício, o consumo de energia para fabricar as amostras também foi significativamente impactado pelo método de aquecimento. A Figura 4.3 (a) mostra a potência necessária para realizar a queima no forno elétrico (2 °C.min⁻¹ até 1500 °C e 5 h de tempo de patamar) e no forno de micro-ondas (50 °C.min⁻¹ até 1100 °C e 20 °C.min⁻¹ acima desta temperatura, com um tempo de patamar de 15 minutos). Por sua vez, a Figura 4.3 (b) mostra a energia consumida, que é calculada pela integração da potência em relação ao tempo.

Analisando ambos os gráficos, pode-se ver que, apesar da maior potência exigida pelo equipamento de micro-ondas durante a queima das amostras (até 3,9 kW contra 0,65 kW para o forno elétrico), o menor tempo requerido para a sinterização em comparação com forno convencional (40 minutos e 17,5 horas, respectivamente) levou a um menor consumo global de energia para a sinterização. Em termos de energia necessária para a sinterização, o forno convencional demandou 3,5 kWh por amostra, enquanto

o micro-ondas consumiu 1 kWh por amostra, o que é $\sim 70\%$ inferior. Essa maior eficiência pode ser atribuída à ausência de perda de energia para aquecer o ar e os refratários isolantes dentro do equipamento de micro-ondas, visto que os susceptores e a própria amostra absorvem principalmente a energia eletromagnética, convertendo-a em calor. Por outro lado, no aquecimento convencional, todos os sistemas (ar e refratários incluídos) atingem altas temperaturas, implicando em maiores perdas de energia [132].

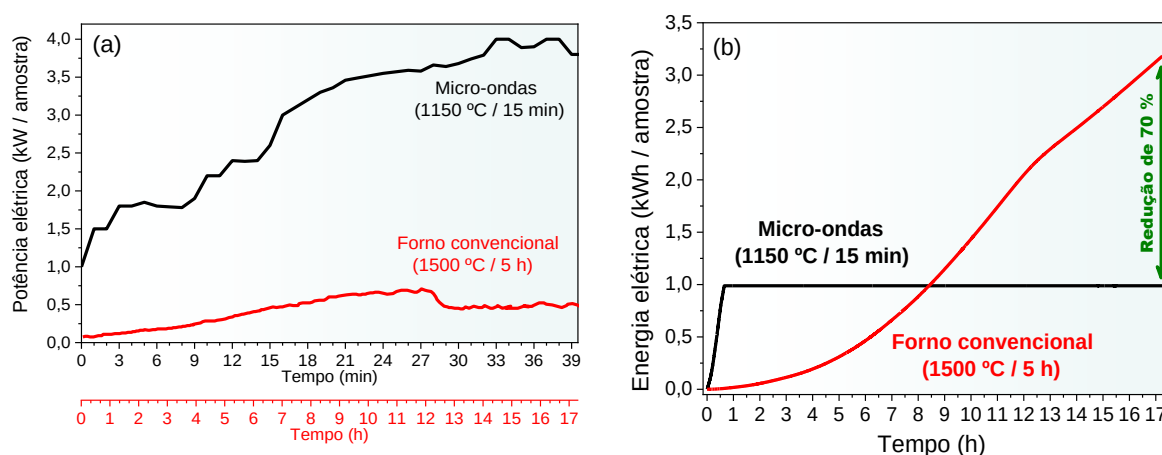


Figura 4.3: (a) Potência e (b) energia gasta por cada amostra durante a sinterização no forno elétrico convencional (1500 °C / 5 h) ou no equipamento de micro-ondas (1300 °C / 5 h).

Portanto, para alcançar E e CMOR equivalentes no refratário analisado, a sinterização por micro-ondas (1150 °C / 15 min) foi 26 vezes mais rápida e 70 % mais eficiente em termos energéticos do que o equipamento elétrico convencional (1500 °C / 5 h). Embora essas características sejam promissoras, vale notar que E e CMOR são apenas duas das várias propriedades-chave que devem ser levadas em consideração para a seleção de um refratário. Portanto, são necessárias análises complementares para avaliar a viabilidade de aplicar esta técnica de sinterização à produção de refratários. Avançando nessas caracterizações, as mudanças microestruturais resultantes dos distintos métodos de sinterização foram avaliadas por microscopia eletrônica de amostras tratadas termicamente a 1150 °C, 1300 °C e 1500 °C (Figura 4.4). Vale ressaltar que a comparação entre as amostras produzidas por ambas as técnicas de sinterização deve considerar que os campos eletromagnéticos de micro-ondas

afetam a estabilidade termodinâmica das fases presentes, além de aumentarem a mobilidade iônica [134,148]. Adicionalmente, a taxa de aquecimento bastante distinta usada para cada técnica de sinterização também ajuda a induzir diferentes microestruturas, conforme relatado por vários outros autores [128,149,150].

Inicialmente, a queima a 1150 °C por ambos os métodos de sinterização resultou em microestruturas semelhantes, compostas por agregados de alumina bem definidos com ZnAl_2O_4 formado na matriz, que também apresentava vários poros e regiões não densificadas atribuídas ao efeito Kirkendall sofrido por essa composição [151,152]. À medida que a temperatura aumentou para 1300 °C e 1500 °C, algumas diferenças entre os métodos de aquecimento se destacam. Em sintonia com a análise de porosidade total (Figura 4.2), as amostras sinterizadas convencionalmente permaneceram com uma matriz menos densificada à base de gahnita. Além disso, a 1500 °C, estas amostras sinterizadas convencionalmente também apresentaram hexaluminato de cálcio ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ou CA_6) de crescimento acicular como resultado da adição de cimento de aluminato de cálcio (CAC).

Por outro lado, para a sinterização por micro-ondas, o aquecimento nessas temperaturas mostrou mudanças microestruturais notáveis. A 1300 °C, uma melhor integração da matriz e dos agregados pôde ser observada pela formação de uma camada de CA_2 ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) ao redor dos grãos mais grosseiros de alumina, que começaram a perder suas bordas bem definidas. A presença de tal fase também é atribuída à adição de CAC, destacando que para a sinterização convencional, sua geração foi homogeneamente dispersa na matriz, indicando que as micro-ondas favoreceram a formação de CA_2 na superfície dos agregados de alumina.

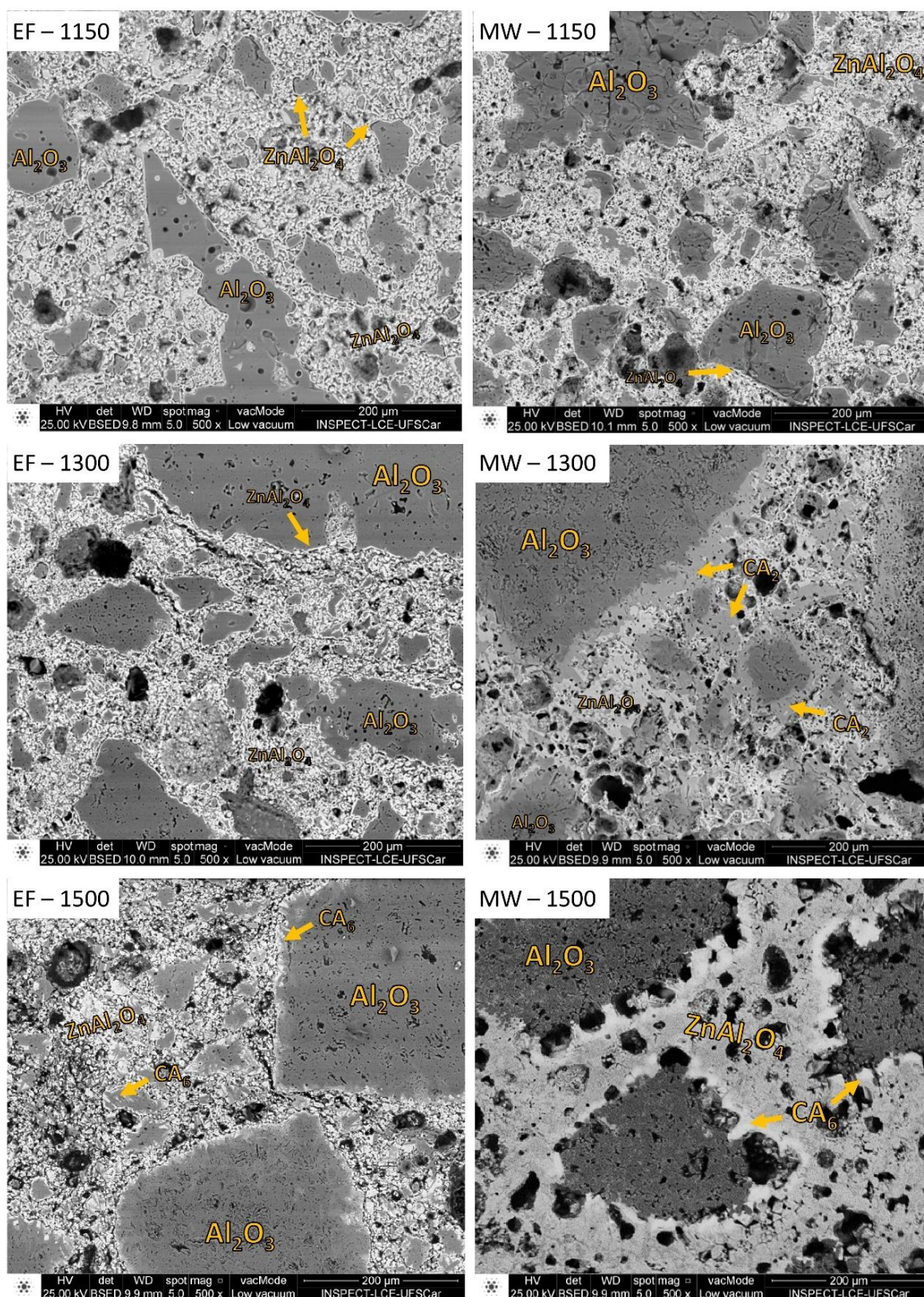


Figura 4.4: Microestrutura das amostras sinterizadas a 1150 °C, 1300 °C ou 1500 °C no forno elétrico (EF) por 5 horas ou no equipamento de micro-ondas (MW) por 15 minutos. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

Além disso, o aspecto da porosidade da matriz mudou para um padrão de poros esféricos envoltos em uma matriz densa, que se tornou mais significativo a 1500 °C. Nessa temperatura, todo o CA_2 completou sua reação com a alumina, dando origem ao CA_6 que, ao contrário das amostras sinterizadas convencionalmente, nesse processo apresentou uma geometria nodular. Esses tipos de microestruturas estão de acordo com os resultados de porosidade apresentados na Figura 4.2 (a), em que a sinterização por micro-ondas foi mais eficaz para reduzir a porosidade total (promovendo uma maior densificação), mas induziu a formação de um maior número de poros abertos.

Visando avaliar o mecanismo que levou a esse aumento da porosidade aberta nas amostras sinterizadas por micro-ondas, espécies calcinadas (600 °C / 5 h) tiveram sua perda de massa analisada após tratamentos térmicos subsequentes, conforme mostrado na Figura 4.5 (a). Em temperaturas na faixa de 1150 °C até 1500 °C, nenhuma perda de massa significativa foi detectada para as amostras sinterizadas convencionalmente, o que é atribuído à ausência de fases orgânicas ou hidratadas – decompostas na etapa de calcinação. No entanto, a perda de massa enfrentada pelas amostras aquecidas por micro-ondas se destacou. A queima a 1500 °C e 1700 °C no equipamento de micro-ondas resultou em uma diminuição de massa de 1,3 %-p e 4,3 %-p, respectivamente. Para analisar as causas dessas perdas de massa, análises quantitativas de DRX foram conduzidas e a Figura 4.5 (b-c) mostra as mudanças na fração das fases para as amostras aquecidas convencionalmente ou por micro-ondas, respectivamente.

Ao contrário da queima convencional, na qual a gahnita foi estável em todas as temperaturas analisadas, o aquecimento por micro-ondas levou à decomposição parcial da gahnita a 1500 °C e 1700 °C. Além disso, como nenhuma outra fase contendo Zn foi detectada e a redução da fração de $ZnAl_2O_4$ ocorreu juntamente com o aumento da fração de alumina, é plausível supor que a decomposição da gahnita ocorreu pela volatilização do Zn, que foi retirado da estrutura espinélio como zinco gasoso, deixando apenas corundum (Al_2O_3).

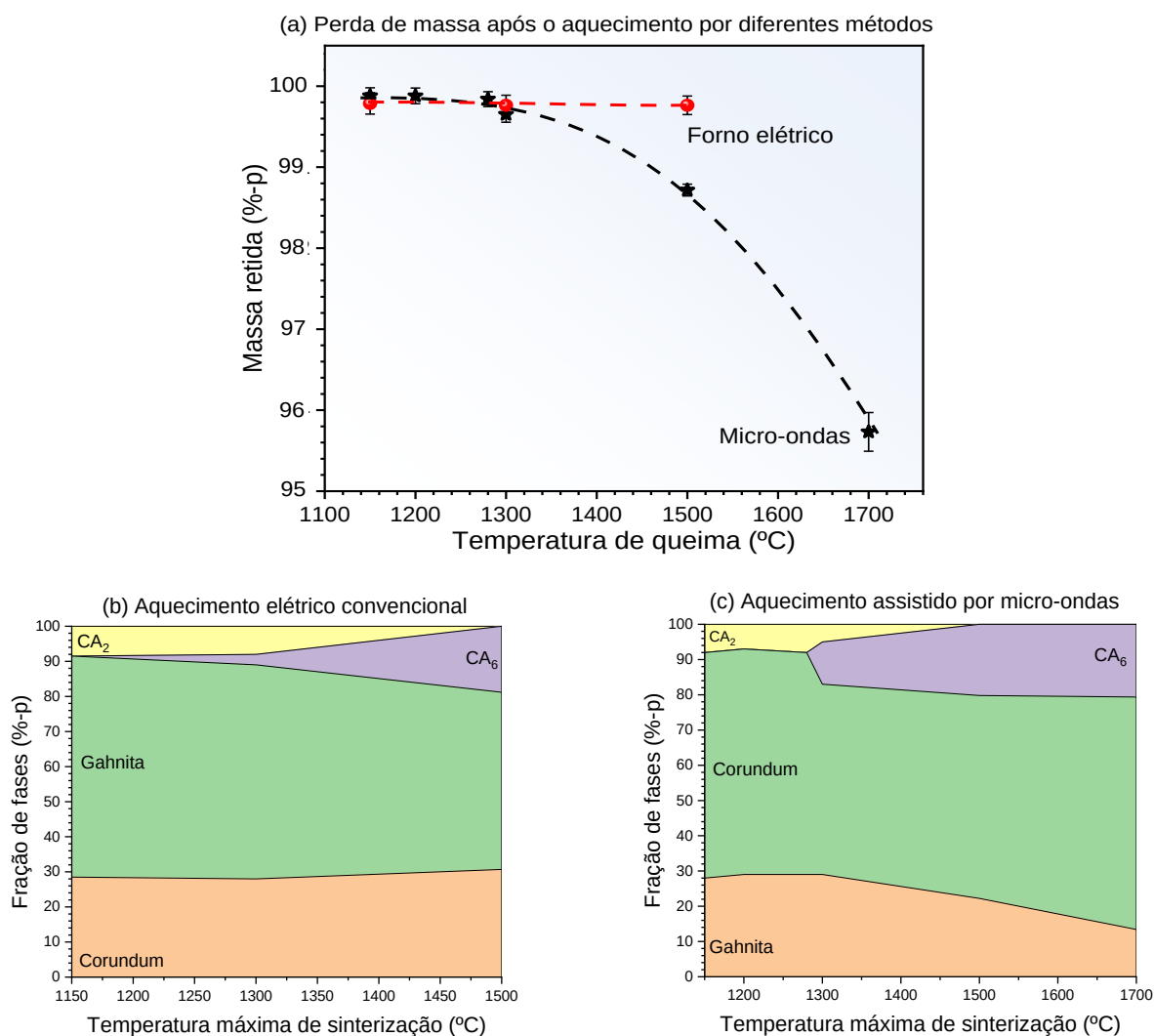


Figura 4.5:(a) Variação de massa após a queima e conteúdo mineralógico quantitativo medido por refinamento de Rietveld para (b) amostras aquecidas convencionalmente e (c) amostras sinterizadas por micro-ondas.

Assim, durante a sinterização, a zincita reage primeiro com a alumina para formar gahnita próximo a 800 °C. Esta última, por sua vez, decompõe-se em ZnO gasoso e corundum quando submetida a altas temperaturas no equipamento de micro-ondas. Além disso, vale destacar que, embora o mineral hibonita possa formar soluções sólidas com vários cátions em altas temperaturas, isso não parece ter ocorrido com o zinco. Cálculos termodinâmicos não previram dissolução apreciável de ZnO em CA₆, o que foi corroborado pelo tamanho estável da célula unitária da hibonita obtido pelo refinamento de Rietveld (ambos representados no Apêndice 2).

A remoção de zinco da estrutura do espinélio já foi estudada na literatura, especialmente aplicada à recuperação de zinco do rejeito de alto-fornos, que tipicamente apresenta até 5%-p de ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) e gahnita (ZnAl_2O_4) em sua composição [153]. No entanto, nesse caso, a volatilização do zinco ocorre apenas próximo a 1300 °C em atmosferas redutoras [153]. Embora nem o forno elétrico nem o equipamento de micro-ondas tivessem uma atmosfera controlada, este último apresentava susceptores feitos de carbetto de silício, que poderiam ser oxidados a altas temperaturas, levando a um ambiente redutor dentro da cavidade do equipamento de micro-ondas.

Para avaliar esta hipótese, cálculos termodinâmicos foram realizados considerando o volume total da cavidade do micro-ondas (~ 3 L) e as dimensões de cada peça de carbetto de silício (25 mm x 25 mm x 150 mm). Uma representação esquemática 2-D é apresentada na Figura 4.6 (a), na qual a localização das amostras de barra, dos susceptores de SiC e do equipamento de pirômetro podem ser vistas. Para esta análise, o forno foi assumido como um sistema fechado e, como nem todo o SiC estaria disponível para reação devido a efeitos cinéticos, espessuras distintas da zona de reação oxidativa (10 μm , 25 μm , $\geq 100 \mu\text{m}$) foram consideradas – também representadas na Figura 4.6 (a) – para avaliar seu efeito sobre a pressão parcial de oxigênio, $p\text{O}_2$. Vale destacar que, mesmo para a zona de reação mais estreita analisada (10 μm), $p\text{O}_2$ próximo a 10^{-5} atm foi atingido em elevadas temperaturas (> 1300 °C).

Para obter previsões mais precisas, uma peça do susceptor de carbetto de silício usado para uma única sinterização (1500 °C / 15 min) no equipamento de micro-ondas – uma foto delas antes e depois de tal tratamento térmico podem ser vistas na Figura 4.6 (b) – teve sua seção transversal avaliada por MEV, que pode ser vista na Figura 4.6(c). Uma camada de SiO_2 na superfície do susceptor de SiC foi observada e sua espessura média estimada em 64,9 μm . Com base nesta espessura da zona de reação oxidativa, $p\text{O}_2$ de 10^{-15} atm e 10^{-13} atm são previstos para se formar dentro da câmara de micro-ondas a 1500 °C e 1700 °C, respectivamente.

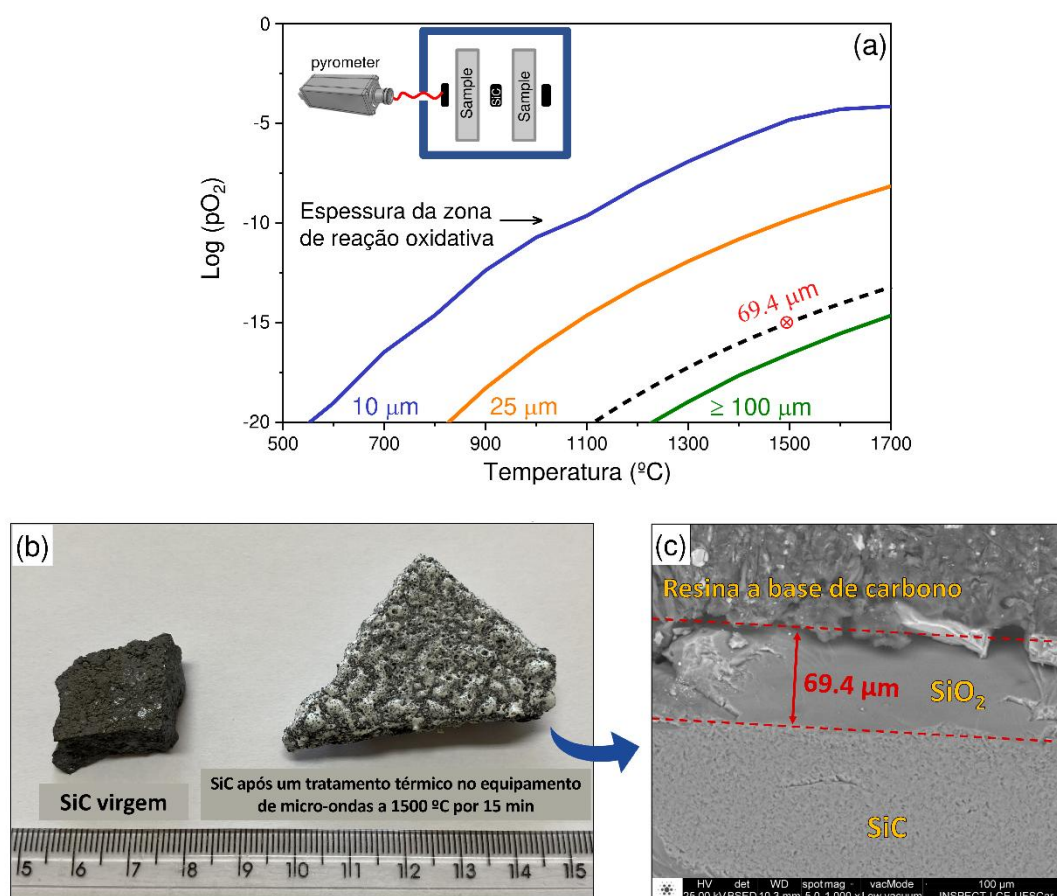


Figura 4.6: (a) $p\text{O}_2$ dentro da cavidade do equipamento de micro-ondas em função da temperatura e espessura resultante da zona de reação oxidativa do SiC; (b) imagem de diferentes peças de susceptores antes (como recebido) e após o tratamento por micro-ondas até 1500 $^\circ\text{C}$ por 15 min em atmosfera não controlada; (c) imagem da camada de SiO_2 formada na superfície do susceptor.

Portanto, embora sejam necessárias medições experimentais para determinar com precisão o valor real de pressão parcial de oxigênio na cavidade do equipamento durante a sinterização por micro-ondas (a simulação considerou a formação homogênea de SiO_2 ocorrendo em uma câmara fechada), pode-se inferir que a oxidação do SiC levará a uma atmosfera redutora durante a sinterização assistida por micro-ondas. No entanto, como a temperatura e o $p\text{O}_2$ afetariam a volatilização do zinco na composição refratária analisada ainda precisava ser analisada em mais detalhes. Assim, a abordagem de termodinâmica computacional foi aplicada novamente para identificar a fração de gahnita estável na composição refratária estudada em função da temperatura e $p\text{O}_2$, conforme apresentado na Figura 4.7.

Em condições atmosféricas ($p_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$), nenhuma decomposição de gahnita foi detectada até $1700 \text{ }^{\circ}\text{C}$. De fato, para $p_{O_2} > 10^{-3} \text{ atm}$, um aumento na fração de ZnAl_2O_4 pode ser observado a temperaturas acima de $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (região roxa), o que é atribuído à dissolução de Al_2O_3 na estrutura da gahnita, resultando em um composto de espinélio não estequiométrico ($\text{ZnO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$, $n > 1$), aumentando sua fração total na composição, conforme relatado anteriormente na literatura [151]. Além disso, esse comportamento está em sintonia com a análise quantitativa de DRX das composições sinterizadas convencionalmente, apresentada na Figura 4.3 (b). No entanto, essa tendência muda quando uma atmosfera mais redutora é aplicada. Para $p_{O_2} < 10^{-3} \text{ atm}$, o aumento da temperatura levou à decomposição do ZnAl_2O_4 devido à volatilização do zinco, que se vaporizou completamente a $1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para $p_{O_2} < 2 \times 10^{-8} \text{ atm}$.

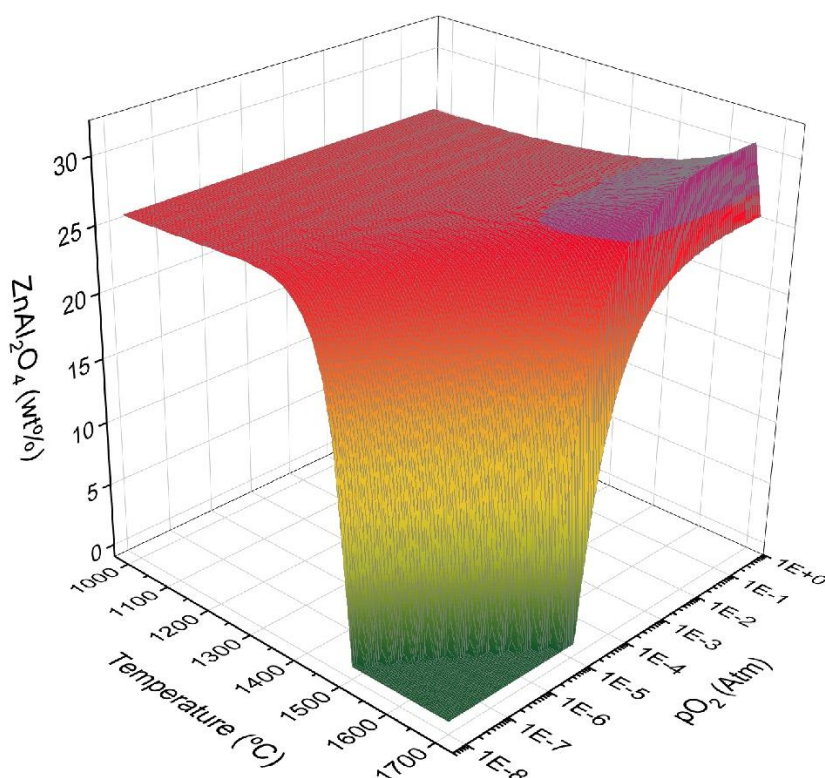


Figura 4.7: Fração de gahnita da composição avaliada neste capítulo em função da temperatura e p_{O_2} , ambos calculados usando termodinâmica computacional.

Para avaliar experimentalmente esta tendência de volatilização do zinco a partir da estrutura do ZnAl_2O_4 , amostras de gahnita pura foram produzidas por queima convencional ($1300 \text{ }^{\circ}\text{C} / 5 \text{ h}$) de composições equimolares prensadas

uniaxialmente (1 mol de Al_2O_3 : 1 mol de ZnO) contendo as mesmas matérias-primas usadas para compor a matriz do refratário. A presença da fase de gahnita foi comprovada por DRX, indicando que apenas ZnAl_2O_4 havia sido formada após o tratamento térmico. Usando um equipamento termogravimétrico (STA 449 F3 Jupiter, Netzsch), essas amostras tiveram sua perda de massa avaliada *in-situ* sob atmosferas oxidantes ($p\text{O}_2 \approx 0,21$ atm, ar sintético) ou redutoras ($p\text{O}_2 < 10^{-10}$ atm, saturação com carbono sólido) até 1500 °C por 10 minutos, conforme apresentado na Figura 4.8 (a).

O que se destacou foi a significativa perda de massa sofrida pela amostra aquecida em atmosfera redutora, o que corrobora as predições termodinâmicas descritas acima. A temperatura de início desse processo foi 1177 °C e sua taxa aumentou até 1500 °C, quando o tempo de patamar começou. Embora a perda de massa ainda não tenha se estabilizado após 10 minutos nessa temperatura, ela atingiu aproximadamente 26,7 %-p, o que corresponde a ~ 60 %-p do óxido de zinco presente na estrutura da gahnita. Tal comportamento destaca o aspecto cinético deste processo, visto que a termodinâmica previu a volatilização completa do ZnO nessas condições de teste (ver Figura 4.7).

Além disso, analisando com maior refinamento da amostra testada em atmosfera oxidante, outros resultados interessantes foram observados. Embora seu perfil de perda de massa pareça constante durante todo o teste, a escala ampliada apresentada na Figura 4.8 (b) mostra uma perda de massa discreta, mas consistente, começando a 1446 °C e seguindo uma taxa quase constante durante o tempo de patamar a 1500 °C. Após o final da queima, foi atingida uma perda de massa de 0,53 %-p. Esse comportamento difere do previsto pelos cálculos termodinâmicos, que não indicaram volatilização nesse sistema em atmosferas oxidantes. No entanto, investigações adicionais podem ser conduzidas para entender se essa perda de massa é atribuída à presença de impurezas na composição ou se o ZnO na estrutura da gahnita pode, de fato, ser volatilizado em pequenas quantidades em ambientes oxidantes. Independentemente desse efeito, essas análises de termogravimetria corroboram a hipótese de que a perda de massa e a geração de poros abertos

detectadas para os refratários contendo ZnO sinterizados por micro-ondas podem ser atribuídas à volatilização desse óxido na atmosfera redutora resultante da oxidação dos susceptores de SiC.

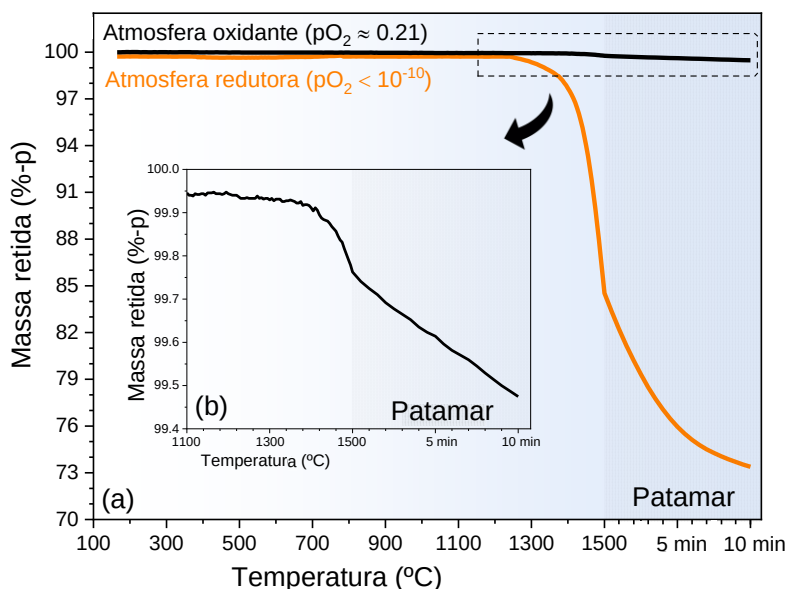


Figura 4.8: Análises termogravimétricas de 25 °C até 1500 °C por 10 minutos de gahnita pré-sintetizada sob atmosferas oxidante ou redutora. Escalas de massa retida distintas estão representadas em (a) e (b).

Conforme discutido anteriormente, pequenos poros bem distribuídos na matriz altamente densificada do refratário não são, necessariamente, indesejáveis, pois podem atuar para aumentar a resistência ao dano por choque térmico e reduzir a condutividade térmica do material. No entanto, para algumas aplicações em que o refratário estará em contato com um meio fundido (escória ou metal), esses poros abertos podem aumentar a suscetibilidade à corrosão [56]. Assim, uma estratégia para aliar a alta resistência mecânica (E e CMOR) proporcionada pela sinterização por micro-ondas em temperaturas elevadas (> 1300 °C) com a minimização da porosidade aberta é aplicar um fluxo de gás de purga dentro da câmara de micro-ondas para reduzir a oxidação do SiC, evitando a formação de uma atmosfera redutora durante o procedimento de queima.

Para avaliar tal abordagem, argônio (Ar, grau analítico) foi usado para purgar continuamente a câmara de micro-ondas (fluxo de $1,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) durante o aquecimento dos concretos a 1500 °C por 15 minutos, resultando na

microestrutura do refratário representada na Figura 4.9. Embora não totalmente evitada, a porosidade criada devido à volatilização do ZnO foi minimizada e o tamanho médio dos poros foi reduzido. Comparado às amostras sinterizadas por micro-ondas na mesma temperatura e tempo de patamar, porém sem controle atmosférico, constatou-se menor perda de massa (0,65 %-p vs. 1,3 %-p), diminuição da porosidade total e aberta (21,2 % e 16,4 % vs. 22,9 % e 18,7 %, respectivamente), maior módulo de Young (154 GPa vs. 142 GPa) e CMOR (48 MPa vs. 41,4 MPa). Além disso, outro aspecto observado na imagem de MEV (Figura 4.9) foi a formação da fase ZnAl_2O_4 dentro dos agregados de alumina. Este espinélio infiltrado pode ser atribuído à alta mobilidade dos íons de zinco na estrutura de alumina dos agregados tabulares, combinada com uma menor decomposição da gahnita devido à volatilização do zinco. Assim, ao contrário da microestrutura obtida para as amostras sinterizadas por micro-ondas (1500 °C / 15 min) em atmosfera não controlada, a gahnita formada dentro dos agregados de alumina pôde ser preservada em um ambiente saturado com argônio.

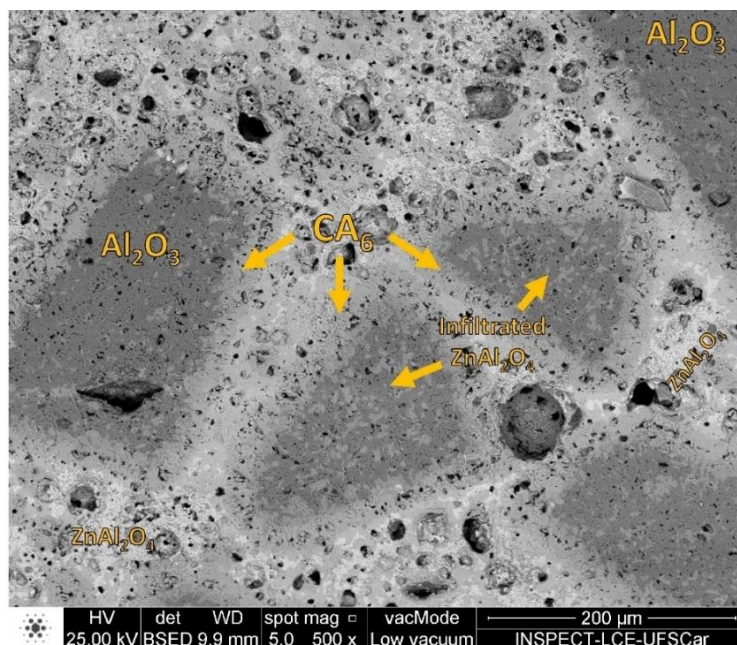


Figura 4.9: Microestrutura (MEV) de amostras aquecidas no micro-ondas a 1500 °C por 15 minutos sob uma atmosfera controlada (Argônio, 1,5 L.min⁻¹).

Esses resultados indicam que a volatilização do zinco foi minimizada pelo controle da atmosfera durante a sinterização por micro-ondas, mas não foi

completamente interrompida. Este comportamento de volatilização frente a ambientes pobres em oxigênio trás especial preocupação quanto ao desempenho dos concretos contendo ZnO em aplicações siderúrgicas (principal alvo desta tese). Isto porque, no processamento do aço, muitas são as regiões expostas à baixas pressões parciais de O_2 e alta temperatura, como é o caso dos desgaseificadores RH, nos quais ainda há a grande utilização de refratários tóxicos contendo cromo (ver maiores discussões nos Capítulos 2 e 3). Estes temores foram reforçados quando, ao serem avaliados em testes de corrosão dinâmica a 1700 °C em contato com escória faialítica e aço carbono, refratários contendo ZnO (composição similar ao apresentado na Tabela 4.1) apresentaram falha catastrófica, na qual escória e aço fundido foram ejetados do equipamento devido à alta quantidade de gases oriundos do refratário (zinco gasoso). Neste sentido, o uso de concretos contendo ZnO pode ser apenas viável quando se trabalha em atmosferas de elevada $p(O_2)$ ou em aplicações que demandam menor temperatura, como a indústria de alumínio.

Deste modo, apesar de estudos conduzidos por outros integrantes do grupo de pesquisa seguirem na avaliação de formas de estabilizar o zinco nas composições refratárias aluminosas ou mesmo identificar quantidades aceitáveis para que sua utilização não seja prejudicial em aplicações sob ambiente redutor, o presente trabalho optou por seguir uma direção diferente. Em vez de continuar na procura por aditivos capazes de melhorar as propriedades de concretos espinelizados *in-situ* de modo que passassem a apresentar desempenho equivalente ao dos refratários contendo cromo, um profundo estudo sobre os agregados eletrofundidos de magnésia-cromo (AEMC) – principal fonte de Cr utilizada industrialmente – visando compreender as características que levam ao seu elevado desempenho foi conduzido. Deste modo, a partir de tal entendimento, composições atóxicas capazes de mimetizar tal material poderiam ser propostas. Este estudo será apresentado nos próximos capítulos.

4.4 Conclusões

A viabilidade da aplicação da sinterização por micro-ondas em materiais refratários à base de alumina contendo ZnO e ligados à cimento de aluminato de

cálcio foi avaliada, utilizando susceptores de SiC, até 1700 °C com um tempo de permanência de 15 minutos. Para permitir comparações, amostras queimadas convencionalmente foram produzidas em um forno elétrico após sinterização por 5 horas. Devido à maior taxa de aquecimento e mobilidade iônica proporcionadas pela técnica de aquecimento assistido por micro-ondas, foram produzidas amostras mais densas (com menor porosidade total) e mais resistentes (com maior E e CMOR) em um processo de sinterização muito mais rápido (26x) e que consumiu 70% menos energia.

O processamento por micro-ondas também induziu um aumento na fração de poros abertos, como mostrado por micrografias eletrônicas. Os poros se apresentaram relativamente pequenos e homoganeamente distribuídos na matriz do refratário, o que poderia impactar positivamente algumas de suas propriedades termomecânicas. Apesar destes aspectos, a perda de massa e a análise quantitativa por raios-X indicaram volatilização de zinco para as amostras sinterizadas por micro-ondas aquecidas acima de 1300 °C, uma característica esperada apenas para processamento em atmosfera redutora. Simulações termodinâmicas e imagens de MEV apontaram que o SiC usado como susceptor de micro-ondas induziu uma baixa pressão parcial de oxigênio devido à sua oxidação, resultando na volatilização do zinco.

Quando um fluxo de gás inerte foi injetado na cavidade do equipamento de micro-ondas durante a sinterização a 1500 °C, as perdas de massa foram significativamente reduzidas, corroborando a hipótese de que uma atmosfera redutora está favorecendo a volatilização de ZnO. O comportamento de volatilização do zinco em ambientes reduzidos em oxigênio levanta preocupações sobre seu uso em concretos refratários para aplicações siderúrgicas, como nos desgaseificadores RH. Nesse contexto, o uso de concretos contendo ZnO pode ser viável apenas em atmosferas com alta $p(\text{O}_2)$ ou em aplicações que operam a temperaturas mais baixas, como na indústria do alumínio. Assim, nos próximos capítulos uma estratégia distinta foi utilizada: estudar os agregados de magnésia-cromo eletrofundidos para compreender as características que resultam seu alto desempenho. Com base nesse entendimento, foram propostas e analisadas composições atóxicas alternativas.

CAPÍTULO 5 – PROJETO DE AGREGADOS REFRATÁRIOS COMPLEXOS ECO-AMIGAVEIS COMO ALTERNATIVAS AOS DE MAGNÉSIA-CROMO⁺

5.1 Introdução

Apesar dos avanços descritos nos capítulos anteriores abrirem caminhos promissores para a melhoria das propriedades e a redução dos custos energéticos na produção e utilização de concretos refratários espinelizados que serão aplicados em atmosferas oxidantes, é pouco provável que a estratégia utilizada até então seja capaz de gerar materiais com desempenho similar ao daqueles contendo cromo. Assim, viu-se a necessidade de compreender com profundidade e, posteriormente, mimetizar os mecanismos que conferem as propriedades de interesse dos agregados eletrofundidos de magnésia-cromo (AEMC). Adicionalmente, como visto no Capítulo 2, a grande complexidade composicional dos AEMC permite classificá-los como uma cerâmica de composição complexa (CCC), o que torna ainda mais desafiador replicar suas propriedades sem o uso de ferramentas computacionais que auxiliem nesta seleção.

Deste modo, o presente capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre esta classe de materiais, trazendo fundamentos e ferramentas que podem auxiliar no projeto de formulações baseadas no conceito de cerâmicas de composição complexa. Em seguida, são apresentados resultados da caracterização de AEMC comerciais, bem como a formulação e processamento de composições atóxicas alternativas desenvolvidas no âmbito desta tese de doutorado.

5.2 Revisão bibliográfica

5.2.1 Os conceitos relacionados às cerâmicas de composição complexa

Para compreendermos a classe de cerâmicas classificadas como de composição complexa (também chamadas de multiprincipal ou multielementos), primeiramente deve-se reconstruir o caminho que levou à sua definição, que começou com as cerâmicas de alta entropia (CAEs). Esta classe de materiais foi

⁺ Baseado no texto publicado no *Journal of the European Ceramic Society* em Junho de 2023 (<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.06.023>)



descoberta e reportada pela primeira vez em 2015 por Rost *et al.* [154], tendo seus conceitos e definições herdados das ligas metálicas de alta entropia (LAEs), que são ligas de elementos múltiplos equimolares ou quase-equimolares [155,156]. Deste modo, CAEs são definidas como soluções sólidas de compostos inorgânicos, podendo possuir um ou mais posições de Wyckoff compartilhadas por átomos nas razões estequiométricas ou quase-estequiométricas [29].

Por terem sido derivadas das ligas metálicas de alta entropia, as cerâmicas de alta entropia podem ser classificadas sob duas perspectivas: (i) com base na composição, ou (ii) considerando-se a entropia configuracional do sistema [157]. Quanto ao primeiro caso, CAEs são definidas como sistemas cerâmicos que apresentam cinco ou mais cátions misturados em uma fração equimolar. Já sob o ponto de vista da entropia, as CAEs são definidas como sistemas cerâmicos com entropias configuracional maior que $1,5 R$ (onde R é a constante universal dos gases, aproximadamente $8,31 \text{ J/mol K}$) [29,158]. Apesar de estes serem dois tipos de classificação distintos, existe uma intercambialidade entre eles, como pode ser visto na Figura 5.1(a), que mostra o valor de entropia configuracional (considerando uma solução perfeita) em função do número de elementos (N) e da concentração entre eles (eixo X). Analisando este gráfico, vê-se que apenas composições contendo 5 ou mais elementos conseguem atingir valores de entropia configuracional maior que $1,5 R$. Adicionalmente, outra conclusão da análise dos resultados mostrados na Figura 5.1(a) é que a condição que maximiza a entropia configuracional do sistema para um número fixo de elementos é, justamente, a equimolar, o que justifica o fato de a grande maioria dos estudos se concentrarem em sistemas desta natureza [29].

Contudo, estas definições estabelecidas para a classificação de CAEs geraram um enfoque maior na entropia do sistema em si do que em suas propriedades. Deste modo, considerando que, para além do valor de entropia do sistema, a busca mais relevante deveria ser por sistemas que possuíssem melhores propriedades, Wright e Lou [24] propuseram, no início de 2020, uma

evolução no conceito das cerâmicas de alta entropia, introduzindo o uso da nomenclatura Cerâmicas de Composição Complexa (CCCs). Como ilustrado na Figura 5.1(b), as CCCs englobam uma ampla gama de sistemas com diferentes valores de entropia, indo desde materiais de alta e ultra-alta entropia até os de média entropia, passando pelos estabilizados por entropia e as cerâmicas não-equimolares [24,25,29]. Deste modo, muda-se o foco da entropia do sistema para suas propriedades, ou seja, esta definição visa reforçar a ideia de que o valor da entropia do material (ultra-alta, alta, média, etc.) é menos relevante que suas propriedades.

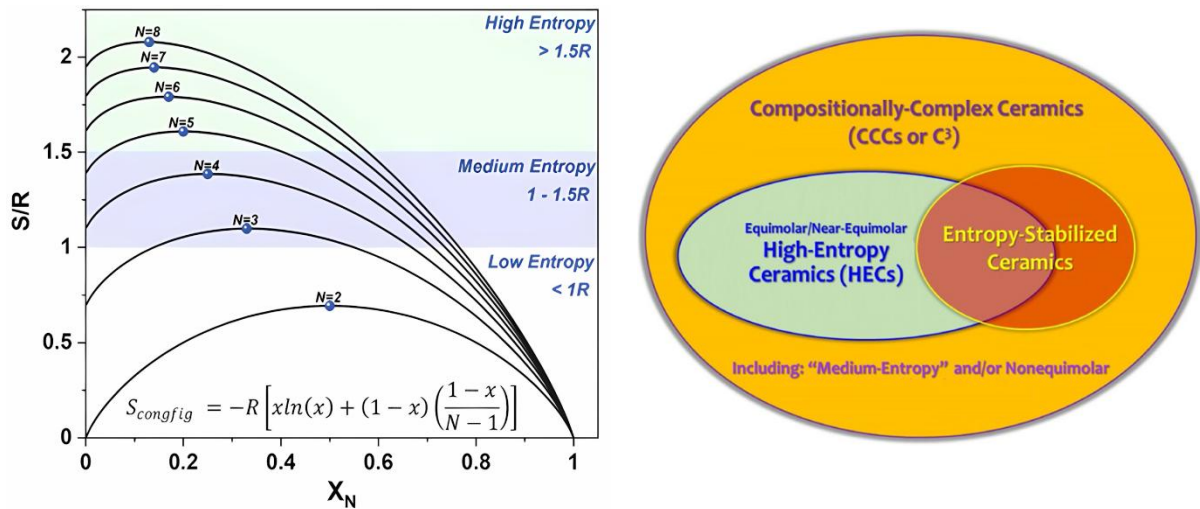


Figura 5.1: (a) valor de entropia configuracional calculado considerando sistemas contendo N elementos em função da concentração do N -ésimo elemento (X_N); e, (b) diagrama mostrando as interseções entre as diferentes classificações de sistemas de composição complexa. Adaptadas de [29].

Porém, uma pergunta elementar que ainda não foi respondida neste texto é: Por que se deveria migrar de sistemas ordenados, de baixa entropia, para sistemas complexos como estes contendo inúmeros elementos? A resposta a esta pergunta parece simples, mas como se verá a seguir, possui nuances bastante importantes. Em um primeiro momento, parece trivial que o grande interesse científico e tecnológico em sistemas cerâmicos complexos se deva à suas propriedades superiores. De fato, as cerâmicas de composição complexa podem apresentar desempenho muito além do passível de ser alcançado em materiais tradicionais, integrando propriedades que, até então, pareciam

antagônicas – como é o caso de alto módulo elástico e baixa condutividade térmica, ou alta resistência mecânica e elevada resistência ao dano por choque térmico [25,26,29,159]. Além da possibilidade de obter propriedades aprimoradas, o que chama atenção nesta classe de materiais é a grande flexibilidade composicional permitida pelas cerâmicas de composição complexa, levando a uma ampla gama de possíveis aplicações, como apresentado na Figura 5.2 [29]. Assim, cobrem-se desde aplicações estruturais até funcionais, incluindo *coatings* de proteção térmica para ultra-alta temperatura, isolamento térmico, revestimentos de barreira ambiental para componentes de motor, materiais resistentes à radiação para energia nuclear, ferramentas de corte e resistentes ao desgaste, componentes para absorção de ondas eletromagnéticas, ânodos para baterias recarregáveis, catalisadores para geração de energia limpa, supercapacitores, e muitas outras [26,28,29,158,160].

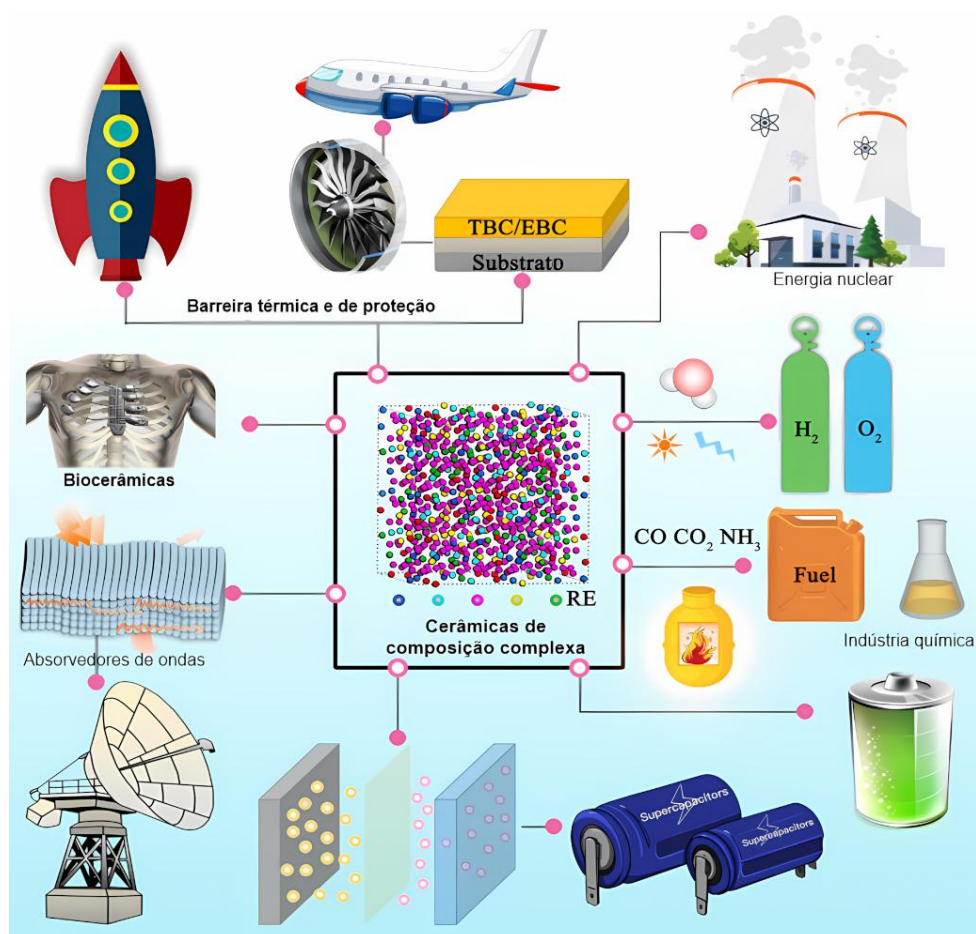


Figura 5.2: Esquema das diferentes aplicações para as quais cerâmicas de composição complexa vêm sendo estudadas. Adaptado de [29].

Assim, a principal diferença entre os materiais de composição complexa (sejam ligas metálicas ou compostos cerâmicos) não reside apenas nas propriedades aprimoradas que podem apresentar em relação às suas contrapartes menos entrópicas, mas, sim, na distinta estratégia de projeto que possibilitam. No paradigma tradicional de *design* de materiais, também chamado de conceito de elemento/fase base, um elemento ou fase (no caso dos materiais cerâmicos) é escolhido como ponto de partida, como é o caso de perovskitas ou espinélio, e, a partir deles, são adicionados outros aditivos visando melhorar suas propriedades [29,161]. Esta estratégia, apesar de consolidada, restringe muito o número de composições possíveis de serem formuladas e testadas, uma vez que limita a fase predominante.

Em contrapartida, na estratégia de *design* de materiais de composição complexa, diversos elementos multiprincipais são misturados para formar sistemas monofásicos ou multifásicos [26,29,162]. Assim, nos diagramas de fases, as composições tradicionais (de baixa complexidade) estão, em geral, localizados nos vértices dos diagramas, que apresentam limitado espaço de projeto composicional, enquanto os materiais de composição complexa ficam localizados nas regiões centrais, evidenciando um maior espaço composicional, ou seja, um maior número de possibilidades [156,157]. A Figura 5.3 ilustra tal relação composicional.

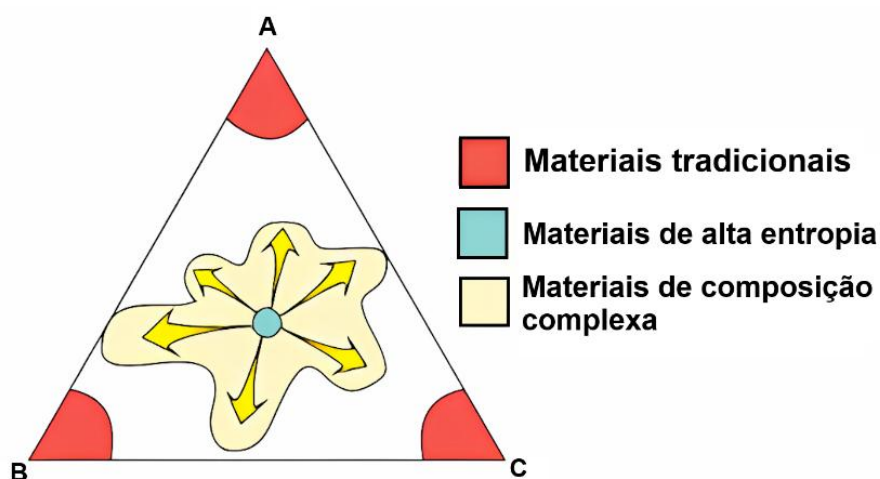


Figura 5.3: Ilustração do campo composicional em um material ternário formulado com base em diferentes filosofias de *design*. Adaptado de [163].

Segundo Yeh [164], esta filosofia de projeto legou aos materiais de alta complexidade quatro efeitos centrais: (i) maior entropia dos sistemas, que expande os limites da solução entre os elementos ou fases e oferece estabilidade para a formação de soluções sólidas; (ii) retardamento de processos difusionais, visto que a introdução de diferentes elementos resulta em maior dificuldade de mobilidade atômica, o que dificulta a formação de segundas fases; (iii) pronunciada distorção da rede cristalina, o que contribui para uma maior resistência mecânica e menor condutividade térmica; (iv) efeito coquetel, que se traduz como a obtenção de propriedades inesperadas que emergem de sistemas com vários elementos misturados, ou seja, propriedades aprimoradas em relação ao que se esperaria pela regra da mistura [165].

Assim, combinação única dessas características levou a um grande número de novos materiais com propriedades como excelente resistência mecânica [29], alta resistência a temperaturas elevadas [166], alta tenacidade à fratura até mesmo em temperaturas criogênicas [29,159,167], boa resistência ao desgaste e à corrosão [162], aprimorado comportamento magnetocalórico [168], apresentando supercondutividade [169], ou mesmo alta capacidade de armazenar hidrogênio [170], o que justifica a ampla gama de aplicações apresentadas na Figura 5.2.

Contudo, se por um lado este novo paradigma de projeto abre uma vasta avenida de desenvolvimento para os materiais, por outro, a complexidade e o grande número de possíveis formulações tornam inconcebíveis o desenvolvimento de composições otimizadas apenas por métodos de tentativa e erro [171,172]. Apenas como ilustração, considerando-se os 30 elementos mais comuns da tabela periódica e combinando-os em diferentes proporções, variando de 1 %-p em 1 %-p, teremos da ordem de 10^{100} composições distintas a serem testadas. Apesar de nós, como seres humanos, termos dificuldade em compreender um número de tal magnitude, uma forma de enxergá-lo melhor é tomando conhecimento de que nosso planeta Terra é composto por cerca de 10^{50} átomos [173]. Em outras palavras, esta ampla gama de possibilidades torna

imperativo que o projeto destes materiais de composição complexa seja feito com o auxílio de ferramentas computacionais de simulação.

A Figura 5.4 traz um diagrama ilustrativo para o projeto de materiais de composição complexa como proposto por Xiang *et al.* [29]. Apesar de haver controvérsias na literatura de que o processo de *design* deva, necessariamente, seguir os mesmos passos do proposto nesta figura, o ponto central mostrado por ela é que a formulação de materiais de composição complexa passa, indubitavelmente, pelo uso de métodos computacionais como, cálculos termodinâmicos (pelo método de CALPHAD), simulações quantum-físicas [como via Teoria do Funcional da Densidade (DFT), Método de Monte Carlo (MC), e Dinâmica Molecular (MD)] ou mesmo o uso de descritores. Nas subseções que se seguem, uma rápida fundamentação sobre estas 3 vertentes será apresentada, mostrando suas características, vantagens e limitações. Contudo, vale salientar que, na prática, muitas vezes uma combinação de todas elas são utilizadas, visto que fornecem informações complementares sobre os sistemas.

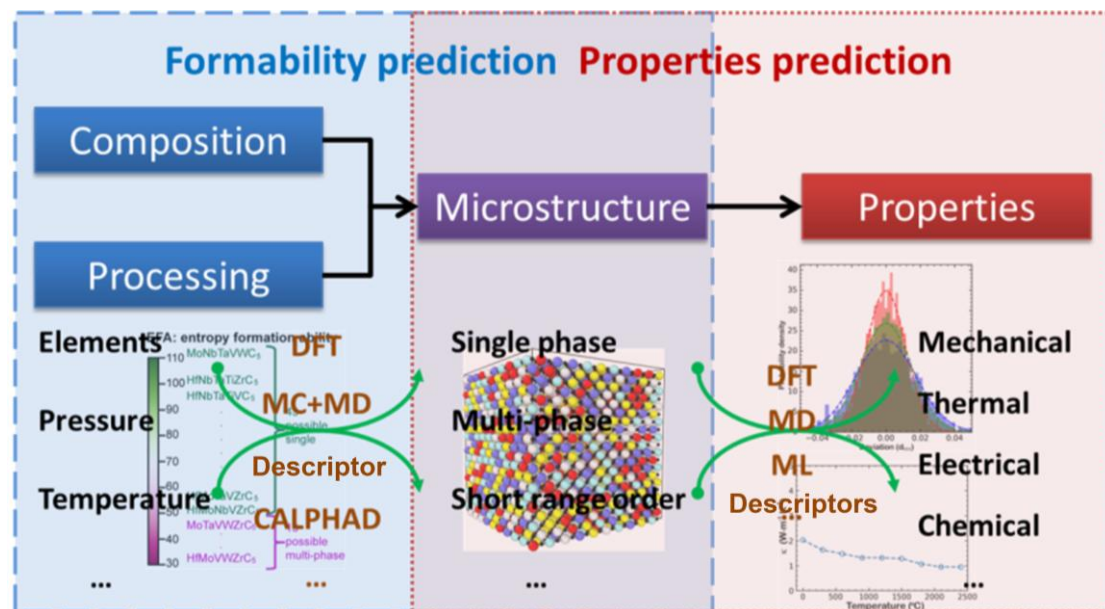


Figura 5.4: Esquema ilustrativo para a seleção de materiais de composição complexa mostrando a interdependência das etapas de manufatura e a importância da utilização de métodos computacionais. Adaptado de [29].

5.2.2 Descritores

Uma suposição largamente aceita nos sistemas complexos é que algumas propriedades das soluções sólidas formadas pelos diversos elementos podem ser estimadas pelo uso de descritores, que nada mais são do que algumas equações simples, muitas vezes obtidas por abordagens semi-empíricas. O primeiro a propor e utilizar tais descritores foi William Hume-Rothery [26], cujos trabalhos introduziram equações que modelavam as condições sob as quais seriam formadas soluções sólidas em ligas metálicas. Posteriormente tais condições seriam conhecidas como “regras de Hume-Rothery”. Voltando-se para seu uso na seleção de cerâmicas de composição complexa, diversos descritores foram propostos na literatura, como é o caso do descritor de Liu *et al.* [159] (δ_L , mostrado na Equação 5.1) utilizado para julgar a solubilidade atômica em uma mistura de dois ou mais componentes de estruturas cristalinas homólogas.

$$\delta_L = \frac{\overline{R^*}(\Delta R^*)^2}{Z\overline{G}} \quad \text{Equação 5.1}$$

Onde $\overline{R^*}$ é a média do parâmetro de rede do sistema, considerando uma mistura perfeita (regra da mistura), e ΔR^* é a diferença entre o parâmetro médio de rede e parâmetro de cada sistema isolado, Z é o número de unidades de fórmula por célula unitária (por exemplo, no caso do corundum este valor é igual a 6, visto que cada célula unitária desta fase apresenta 6 estruturas do tipo Al_2O_3) e $\overline{G}$, que é o módulo de cisalhamento médio do sistema, considerando a regra das misturas de fase.

Um valor pequeno de δ_L significa uma baixa energia de deformação interna e, por tanto, uma alta solubilidade do sistema. Para sólido multicomponentes, como é o caso de cerâmicas de composição complexa, o valor de δ_L pode ser calculado pela média dos valores para todas as soluções sólidas. Usando uma fórmula fenomenológica para a entalpia de mistura e entropia configuracional, o limite superior dos valores de δ_L foram calculados como 2,08, 2,92, 3,58 e 4,12 GPa.Å³ para compostos binários, ternários, quaternários e

de quinarias, respectivamente. Zhang e Reece [27] utilizaram estes critérios para a fabricação experimental de vários materiais multicomponentes, por exemplo $(\text{CuAg})(\text{InGa})\text{Te}_2$, $\text{Cu}_2(\text{SeTeS})$ e $(\text{PbSnGeMn})\text{Te}$. Como predito pelo descritor, a análise de difração de raios-X mostrou que todos estes materiais formaram um sistema monofásico.

Adicionalmente, utilizando uma abordagem orientada por dados, Zhang *et al.* [174] utilizaram a base inorgânica de estruturas cristalinas (ICSD, da sigla em inglês) para levantarem todos os compostos contendo Cu e S arranjados em estrutura do tipo diamante e, então, utilizaram seus CIFs (arquivos de informações cristalográficas) para calcular os comprimentos entre as ligações. Esses valores de comprimento de ligação foram comparados com aqueles calculados a partir do modelo de ligações covalentes, constatando-se que, embora houvesse um acordo geral, alguns cátions como Cu, Ge e Sn, apresentam uma grande variação do valor esperado e, assim, podem ser considerados como “*soft atoms*”, ou seja, átomos cujas ligações destoam do esperado pelo modelo covalente [174]. Com estas informações, estes átomos foram, então, usados no projeto de sulfetos de alta entropia para reduzir a energia de deformação local. Dois sulfetos de alta entropia, $\text{Cu}_5\text{SnMgGeZnS}_9$ e $\text{Cu}_3\text{SnMgInZnS}_7$, foram projetados e, em seguida, fabricados com sucesso como monofases cerâmicas com íons homogeneamente distribuídos. Adicionalmente, utilizando o mesmo modelo, Jiang *et al.* [175] produziram várias perovskitas de composição complexa.

Analogamente ao descritor de Liu *et al.* [159], construído usando a energia (entalpia) de deformação da rede cristalina gerada pela introdução de átomos distintos em solução sólida, Vecchio *et al.* [27,176] propuseram um descritor baseado na entropia do sistema, chamado de “*entropy forming ability*” (EFA), o qual foi fundamentado no método dos primeiros princípios e é dado pelo inverso do desvio padrão do espectro de distribuição de energia das entalpias de todos os possíveis configurações atômicas que um átomo pode ocupar em uma supercélula de 10 átomos (Equação 5.2).

$$\text{EFA} = \left(\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n g_i (H_i - H_{\text{mix}})^2}{\left(\sum_{i=1}^n g_i \right) - 1}} \right)^{-1} \quad \text{Equação 5.2}$$

onde n é o número total de configurações geométricas possíveis, g_i são suas degenerescências (número de sistemas com configurações geométricas equivalentes), H_i é a entalpia de formação de uma supercélula à temperatura de zero Kelvin, e H_{mix} é a média das entalpias H_i de todas as configurações possíveis da supercélula. Assim, quanto maior é o valor de EFA, maior a entropia de uma determinada composição.

Vecchio *et al.* [27,176] utilizaram este descritor para selecionar carbeto produzidos com 8 cátions distintos (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W). Após esta análise, se mostrou experimentalmente que os sistemas que possuíam maiores valores de EFA puderam ser obtidos como compostos monofásicos, enquanto as composições com menores EFA deram origem à compostos multifásicos, corroborando, assim, a acuidade do descritor.

Mais recentemente, Wright *et al.* [26] utilizaram uma abordagem semi-empírica, baseada nos modelos propostos por Zhang e colegas [174] (σ , apresentado na Equação 5.4), para desenvolver o descritor de desordem de tamanho modificado (σ^* , Equação 5.5). Neste modelo, considera-se o percentual de distorção na rede cristalina causada pela introdução de diferentes átomos, assumindo que todos entrarão em uma solução sólida perfeita. Além disso, o grande diferencial deste descritor em relação ao proposto por Zhang e colegas [174] é justamente corrigir o parâmetro de desordem considerando cada uma das diferentes sub-redes cristalinas que os átomos podem ocupar. Para exemplificar, no caso dos espinélio temos estruturas do tipo AB_2O_4 (ver Capítulo 2), em que os átomos representados por A estão posicionados em sítios tetraédricos (sub-rede A) e os do tipo B, em sítios octaédricos (sub-rede B). Deste modo, o descritor de desordem de tamanho modificado, como proposto por Wright *et al.* [26] é capaz de mensurar a desordem resultante em cada um

dos diferentes sítios, considerando que a desordem total será dada por uma média geométrica das desordens de cada sub-rede.

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=0}^n x_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad \text{Equação 5.3}$$

$$\sigma^* = \sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_B^2} \quad \text{Equação 5.4}$$

Onde x_i é a fração atômica de cada elemento em uma sub-rede, r_i é o raio do i-ésimo componente presente em uma determinada sub-rede, e $\bar{r}$ é a média ponderada geral do raio iônico nesta mesma sub-rede.

Usando este descritor, 22 estruturas do tipo fluorita foram avaliadas por Wright *et al.* [26], sendo possível traçar boas correlações entre a condutividade térmica obtida para cada um destes sistemas e seus valores de parâmetro de desordem modificados, como pode ser visto na Figura 5.5. Além desta, outras propriedades puderam ser correlacionadas de modo satisfatório, como é o caso do módulo de Young. Assim, apesar de não conseguir prever a formação ou não de uma estrutura monofásica (como faziam os dois últimos descritores apresentados), a grande vantagem do parâmetro de desordem de tamanho modificado é ser capaz de prever algumas propriedades do sistema formulado.

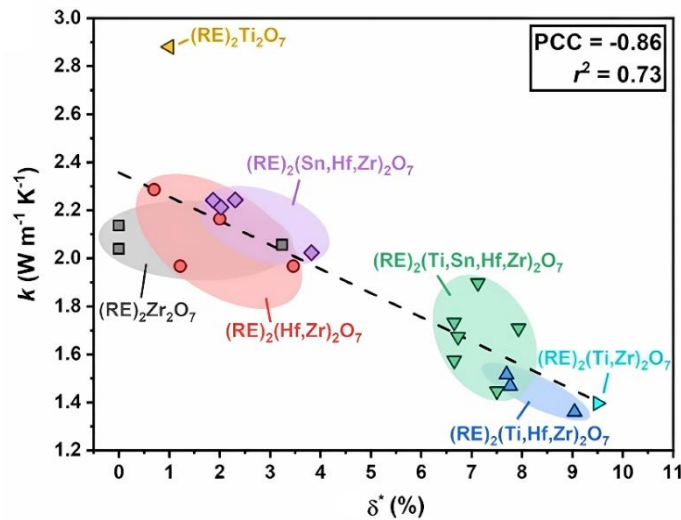


Figura 5.5: Correlação entre a condutividade térmica (k) e o valor de parâmetro de desordem modificados para diferentes sistemas. Adaptado de [26].

Além dos descritores apresentados anteriormente, uma miríade de outros foram propostos e exitosamente aplicados à sistemas cerâmicos de alta complexidade [27,29]. Contudo, por se tratar de modelos muito simples, em geral levantados de forma semiempírica, existe uma grande dificuldade de aplicá-los de forma mais generalizada em sistemas não previamente validados. Deste modo, a utilização da estratégia de formulação utilizando descritores se torna limitada devido à falta de dados robustos para um grande número de sistemas. Há sempre que se lembrar que esta é uma área relativamente recente de estudo, que surgiu há menos de uma década atrás, assim, muitas ferramentas ainda estão sendo desenvolvidas ou aplicadas à formulação de CCCs. Para preencher este gargalo e permitir uma aplicação mais generalizadas dos modelos de projeto de composições em cerâmicas de composição complexa, simulações quantum-físicas foram propostas, conforme descrito na próxima subseção.

5.2.3 Simulações quantum-físicas

Esta família de simulações, que incluem diferentes modelos como a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), Método de Monte Carlo (MC), e Dinâmica Molecular (MD), estimam propriedades e o comportamento de sistemas de diferentes composições em função de parâmetros físico-químicos, como o potencial químico de cada elemento, a temperatura do sistema, sua configuração inicial, entre outras. Uma representação esquemática destas diferentes técnicas de simulação, além da escala de tamanho e passo temporal que são capazes de prever é apresentado na Figura 5.6. Por se basearem em um conjunto de equações físicas amplamente demonstradas e validadas para quaisquer sistemas, este tipo de abordagem apresenta grande versatilidade em termos das composições que podem ser avaliadas. Além disso, algumas dessas simulações são capazes de prever propriedades macroscópicas do sistema, como seu módulo elástico, coeficiente de expansão térmica, condutividade térmica, entre outras.

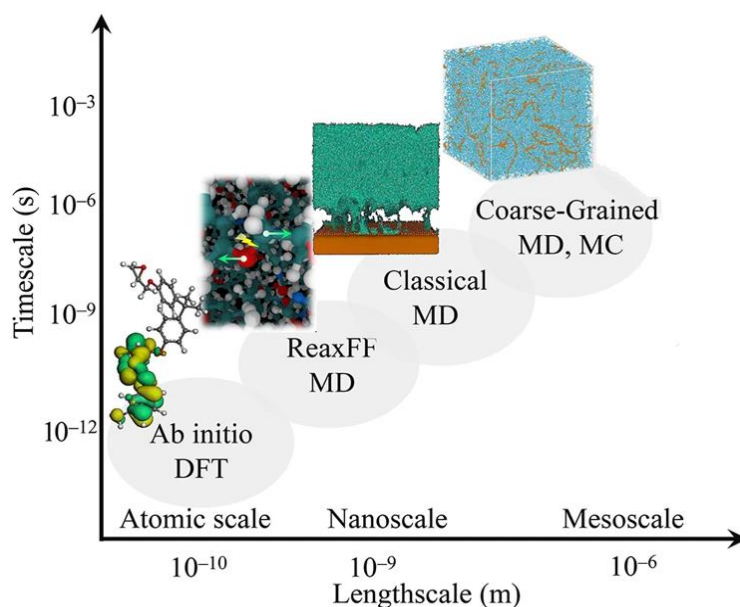


Figura 5.6: Representação esquemática das diferentes técnicas de simulação, destacando as escalas de tamanho e os passos temporais que cada abordagem é capaz de prever. Adaptado de [177].

Utilizando DFT, Rak *et al.* [178,179] avaliaram o mecanismo de compensação de carga e criação de distorções em óxidos baseados na composição $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$, tendo os resultados sido altamente consistentes com os valores experimentalmente medidos [154,180,181]. Deste modo, esta abordagem se mostrou adequada para a compreensão, em escala atômica, do sistema Mg–Co–Ni–Cu–Zn–O. Por sua vez, ao introduzir um algoritmo de aprendizado de máquina (*machine learning*) para retroalimentar as análises de dinâmica molecular com dados advindos de DFT, Dai *et al.* [182] previram distorções de rede e estimaram as propriedades elásticas e térmicas em função da temperatura em sistemas do tipo $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$ e $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$, tendo os resultados para temperatura ambiente convergido para os valores calculados. Adicionalmente, Chen *et al.* [183] reportaram, primeiramente simulando por dinâmica molecular e depois validando experimentalmente, que a substituição de Li ou Mn em sistemas do tipo $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ aumentam a compressibilidade da estrutura devido à diminuição da força de ligação iônica da estrutura formada.

Além dos trabalhos aqui citados, diversos outros [29,160,174,184–186] foram exitosos na aplicação deste tipo de simulação para prever as propriedades de materiais de composição complexa. Contudo, apesar de serem ferramentas robustas e capazes de fornecer informações detalhadas sobre uma ampla gama de composições, as simulações quânticas apresentam um alto custo computacional. Isso ocorre devido à necessidade de uma série extensa de cálculos iterativos para prever o comportamento macroscópico resultante da interação entre múltiplos átomos.

De fato, para que simulações consistentes sejam obtidas em tempos razoáveis (da ordem de horas a alguns dias), computadores dedicados e com elevada capacidade de cálculos por segundo (em geral maiores que 50 Gflop/s, ou seja, 50 bilhões de cálculos por segundo) devem ser utilizados [187]. Essa elevada demanda computacional dificulta a utilização deste tipo de simulação para a seleção de materiais de composição complexa, visto que a análise de vários cenários composicionais distintos levaria a um tempo de análise demasiadamente longo. Uma alternativa intermediária entre o uso de descritores – simples, porém que fornecem poucas informações, e que dificilmente pode ser generalizados – e as simulações quantum-físicas – extremamente acuradas e generalizáveis, mas que demandam um elevado custo computacional – são os métodos de cálculos termodinâmicos baseados em CALPHAD.

5.2.4 Cálculos termodinâmicos

Para variáveis de temperatura, pressão e composição fixadas, a maneira mais simples e rápida de se ter uma descrição completa do comportamento termodinâmico de um sistema é por meio do cálculo de sua energia de Gibbs (ΔG , também chamada de energia livre) em função destas variáveis de estado [188]. Uma vez conhecido ΔG , o equilíbrio termodinâmico pode ser calculado procurando a configuração que minimiza o valor de ΔG . Assim, a partir desta informação, é possível calcular quaisquer diagramas de fases, potenciais químicos, atividades ou a composição química das fases estáveis. Esta é a ideia central do método de CALPHAD: a partir de um banco de dados com propriedades de diferentes fases (capacidade calorífica em função da

temperatura, entropia e entalpia nos estados padrão), aplicar equações termodinâmicas amplamente validadas para minimizar a energia livre de Gibbs em cada condição, predizendo, assim, as fases formadas e sua composição em função de variáveis como temperatura, pressão e composição inicial [189]. Para tanto, a energia livre de cada fase pode ser avaliada aplicando-se interações polinomiais simples, como o caso dos polinômios de Redlich-Kistler ou Redlich-Kistler-Mugianu [189,190]. Existem duas vantagens principais desta abordagem por polinômios: (i) o armazenamento de dados e seu processamento é rápido, pois um polinômio é totalmente descrito pela lista de seus coeficientes, e (ii) a minimização das energias livres (ΔG) é relativamente rápida pois um polinômio e suas derivadas são facilmente calculados [189].

Deste modo, por meio de cálculos termodinâmicos é possível inferir sobre algumas propriedades dos sistemas, como a possível formação de segundas-fases durante o resfriamento, a temperatura de formação de fase líquida (indicativo da refratariedade), a distribuição de cátions e vacâncias ao longo das diferentes subredes cristalinas do material, entre outros [189,190]. Além disso, de forma indireta, propriedades como módulo elástico e coeficiente de expansão térmica podem ser estimados conhecendo-se a composição química das fases prevista pelos cálculos termodinâmicos. Assim, apesar de não ser capaz de prever comportamentos controlados pela cinética dos sistemas, este é um método bastante robusto para a seleção de materiais considerando o baixo custo computacional (em geral, mesmo sistemas com mais de 6 elementos podem ser calculados em minutos) e a alta versatilidade de composições que podem ser avaliadas – sendo o único limitante o número de elementos que estão descritos nas bases de dados termodinâmicos [190]. Devido a estas características, este tipo de abordagem foi a utilizada nesta dissertação, juntamente com uso pontual de alguns descritores para a análise tanto do agregado de magnésia-cromo eletrofundido (que, como discutido anteriormente, é uma cerâmica de composição complexa) como para a seleção de sistemas alternativos a este, porém sem a utilização de cromo.

Esta é justamente a frente de trabalho abordada neste capítulo: após um estudo fundamental acerca das características e mecanismos que geram as propriedades de interesse no agregado eletrofundido de magnésia-cromo (AEMC), aplicar os conceitos de projeto das cerâmicas de composição complexa, principalmente baseado no uso de descritores e cálculos termodinâmicos, para mimetizar tal estrutura, porém em um sistema sem a adição de elementos tóxicos aos seres humanos e ao meio ambiente.

5.3 Materiais e métodos

A caracterização microestrutural foi inicialmente conduzida para agregados de magnésia-cromo eletrofundidos disponíveis comercialmente (FMCR 18-20, $d_{50} = 3$ mm, Chenglong, Liaoyang, China). As amostras recebidas foram embutidas em uma resina polimérica (Bakelite, Teclago, Brasil), cortadas (IsoMet low speed, Buehler, EUA) para expor sua superfície seccionada, lixadas usando lixa de SiC (P320 a P1200 conforme ISO 6344, Norton, Saint-Gobain, França) e polidas utilizando equipamento AutoMet (modelo Phoenix Beta, Buehler, EUA) e pastas de diamante policristalino com tamanhos de partículas variando de 15 μm a 0,25 μm (MetaDi Medium Concentration, Buehler, EUA). As amostras polidas com diamante tiveram sua microestrutura avaliada por estereomicroscopia (Stemi 2000-C acoplada a uma câmera AxioCam ERc5S, ambas da Zeiss, Alemanha) e microscopia de elétrons retroespalhados (BSE) acoplada a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) em um microscópio eletrônico de varredura (modo de alto vácuo, *spot size* 5, distância de trabalho de 10 mm, voltagem do feixe de 20 kV, equipamento Inspect S50, Thermo Fisher Scientific, EUA). Para evitar artefatos de carregamento, esta última análise foi realizada em superfícies revestidas de ouro (Balzers SCD 004, Bal-Tec, Suíça).

A orientação cristalográfica das fases do AEMC foi avaliada pela técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD, modo de baixo vácuo, *spot size* 7, distância de trabalho de 14 mm, voltagem do feixe de 30 kV, amostra inclinada a 70°, passo de 0,6 μm , índice de confiança médio $> 0,2$, equipamento Inspect

S50, FEI, EUA). Visto que esta análise requer uma superfície extremamente plana e uniforme para permitir o indexamento adequado dos padrões de Kikuchi, dois procedimentos de acabamento foram testados: (i) polimento vibratório (VibroMet 2, Buehler, EUA); ou (ii) polimento iônico de precisão (PIPS, Modelo 691, Gatan, EUA). O primeiro foi realizado por 10h em suspensão de sílica coloidal (0,06 μm , MasterMet, Buehler, EUA) como meio de polimento, enquanto o segundo foi conduzido por 2h usando dois canhões de íons de argônio configurados para ângulo de operação e voltagem de aceleração de 2 ° e 1 kV, respectivamente. A qualidade da superfície resultante foi avaliada por microscopia confocal (LEXT OLS 4000, Olympus Corporation, Japão).

Adicionalmente, as composições química e mineralógica das amostras de AEMC foram avaliadas por fluorescência de raios-X (espectrômetro de energia dispersiva, 3 kV, modelo MagiX PRO, Malvern Panalytical, Reino Unido) e difração de raios-X (D8 Focus com radiação $\text{CuK}\alpha$, filtro de níquel, 40 mV, 2 θ de 5° a 80°, passo de varredura de 0,01° e tempo de aquisição de 60 min, Bruker, Alemanha). Além das avaliações qualitativas, análise mineralógica quantitativa também foi realizada pelo método de refinamento de Rietveld (software Topas, versão 4.2, Bruker, EUA). Cálculos termodinâmicos foram realizados no módulo Equilib do software FactSage (bancos de dados FTOxid e FactPS, versão 6.4, CRCT, Canadá) usando a composição química da AEMC para avaliar seu perfil de solidificação. Além disso, o desacordo (*mismatch*) de expansão térmica neste sistema foi analisado por cálculos computacionais realizados em códigos Python hospedados e executados no Google Colab (serviço online Jupyter notebook, versão 3.8, Alphabet, EUA).

Com o objetivo de encontrar alternativas eco-amigáveis ao material comercial contendo cromo, a mesma abordagem termodinâmica foi usada. Para tanto, avaliou-se o caminho de solidificação de sistemas contendo combinações binárias, ternárias ou quaternárias dos espinélios disponíveis na base de dados supracitada (i.e. ZnFe_2O_4 , ZnAl_2O_4 , NiAl_2O_4 , FeAl_2O_4 , FeNi_2O_4 , MgFe_2O_4 , MgAl_2O_4 ou FeFe_2O_4) junto com 66,4 %-p de MgO. Tal combinação deu origem a 154 sistemas distintos. Vale salientar que esta fração de MgO (66,4 %-p) foi

selecionado por ser a mesma apresentada pelo material de referência (AEMC) – como será discutido posteriormente na Tabela 5.2. Para permitir uma melhor comparação entre os sistemas simulados, eles foram classificados considerando 5 indicadores-chave, que serão apresentados posteriormente neste trabalho (ver discussões relacionadas à Figura 5.15).

Esta classificação mostrou quatro sistemas com características semelhantes às apresentadas pela AEMC, sendo, portanto, selecionados para avaliação experimental. Um forno a arco de escala laboratorial (MAM-1, Edmund Buehler, Alemanha) foi utilizado para o processamento de tais composições. Para evitar sua dispersão durante o processo de fusão, as matérias-primas apresentadas na Tabela 5.1 foram pesadas em balança analítica (Ohaus TS400D, Mettler Toledo, EUA), dispersas em um moinho de bolas com elemento de moagem aluminoso por 2 h e moldadas em pequenas peças ($\sim 1 \text{ cm}^3$) por prensagem uniaxialmente ($\sim 60 \text{ Mpa}$). Estas peças prensadas foram fundidas sob atmosfera de argônio de alta pureza durante ~ 90 segundos, usando até 70 % da potência máxima do equipamento. Cada amostra foi refundida por 3 ciclos adicionais, garantindo sua homogeneidade composicional. Além disso, devido à falta de condutividade elétrica das composições cerâmicas a baixas temperaturas, o arco foi inicialmente aberto em uma peça de metal de titânio (99,5 %-p, Sigma-Aldrich, EUA), aquecendo indiretamente a amostra cerâmica até que se tornasse condutora elétrica. Um vídeo mostrando o processo de eletrofusão de uma das composições está disponível on-line³.

Comparado ao processo industrial de eletrofusão, o equipamento laboratorial impõe condições de processamento particulares, como taxas de resfriamento muito mais altas (as amostras resfriam em segundos) e a presença de uma atmosfera de argônio. Portanto, para aproximá-las do equilíbrio termodinâmico, as amostras fundidas foram recozidas por 5 h a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ em um forno elétrico convencional (Lindberg/Blue M, Thermo Fisher Scientific, EUA). Depois disso, a microestrutura das amostras recozidas foi avaliada por DRX e BSE/EDS, seguindo os procedimentos descritos anteriormente.

³ Disponível em <https://www.youtube.com/shorts/oKaqTZ35eI0> ou escaneando o QR code ao lado.



Tabela 5.1: Composição dos sistemas selecionados como mais promissores e, portanto, produzidos experimentalmente em forno a arco elétrico laboratorial.

Matéria-prima	MgO	FeO*	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	NiO	Ni ₂ O ₃
Fornecedor	RHI Magnesita	Fermag	Almatis	Metalloys		
Identificação	% em peso					
Comp. 1	69,54	5,59	24,87	-	-	
Comp. 2	66,40	11,27	8,35	5,33	-	8,65
Comp. 3	71,12	4,21	18,70	5,97	-	-
Comp. 4	70,01	3,22	14,30	9,13	3,34	-

* FeO foi produzido a partir da queima a 1500 °C do Fe₂O₃ (Fermag) em atmosfera redutora, procedimento realizado pela RHI Magnesita.

5.4 Resultados e discussões

Primeiramente, a microestrutura do AEMC comercialmente disponível foi analisada por estereomicroscopia, apresentada na Figura 5.7. Em consonância com a literatura [84,191,192], observou-se uma estrutura altamente microtrincada (melhor visualizada na Figura 5.8), responsável pela boa flexibilidade desses agregados e por sua alta resistência a danos por choque térmico. Esta microscopia óptica também mostra regiões mais escuras delimitando o que parecem ser (e posteriormente foram confirmadas por MEV/EBSD) os contornos de grãos dentro dos agregados, nos quais se concentram elementos contaminantes durante a solidificação do material. Além disso, diferentes padrões de microtrincas foram observados nos grãos de AEMC, indicando uma orientação preferencial destas.

A imagem de elétrons retroespalhados (BSE) acoplada à espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS, Figura 5.8) evidenciou que o agregado é formado por uma matriz de óxido de magnésio contendo precipitados nodulares constituídos por átomos de oxigênio, magnésio, cromo, alumínio e ferro. Usando o software de termodinâmica computacional FactSage, que é baseado em CALPHAD, a composição média das duas regiões (matriz e

precipitado) foi usada como entrada para o cálculo termodinâmico. O resultado indicou que o AEMC é formado por uma solução sólida complexa de espinélio (spinel^{SS}) com a fórmula química $(\text{Mg}_{0,865}\text{Fe}_{0,135})(\text{Al}_{0,099}\text{Cr}_{0,877}\text{Fe}_{0,024})_2\text{O}_4$, rodeada por uma matriz de periclásio, contendo poucos elementos em solução sólida $[(\text{Mg}_{0,991}\text{Cr}_{0,006}\text{Fe}_{0,003})\text{O}]$. A análise de DRX, apresentada e discutida posteriormente na Figura 5.17, confirmou a formação de ambas as fases, em linha com trabalhos relatados anteriormente [84,191,192]. Adicionalmente, um software de análise de imagem (ImageJ) foi utilizado para medir o diâmetro médio dos precipitados de espinélio, identificado como $15\text{ }\mu\text{m} \pm 2\text{ }\mu\text{m}$.

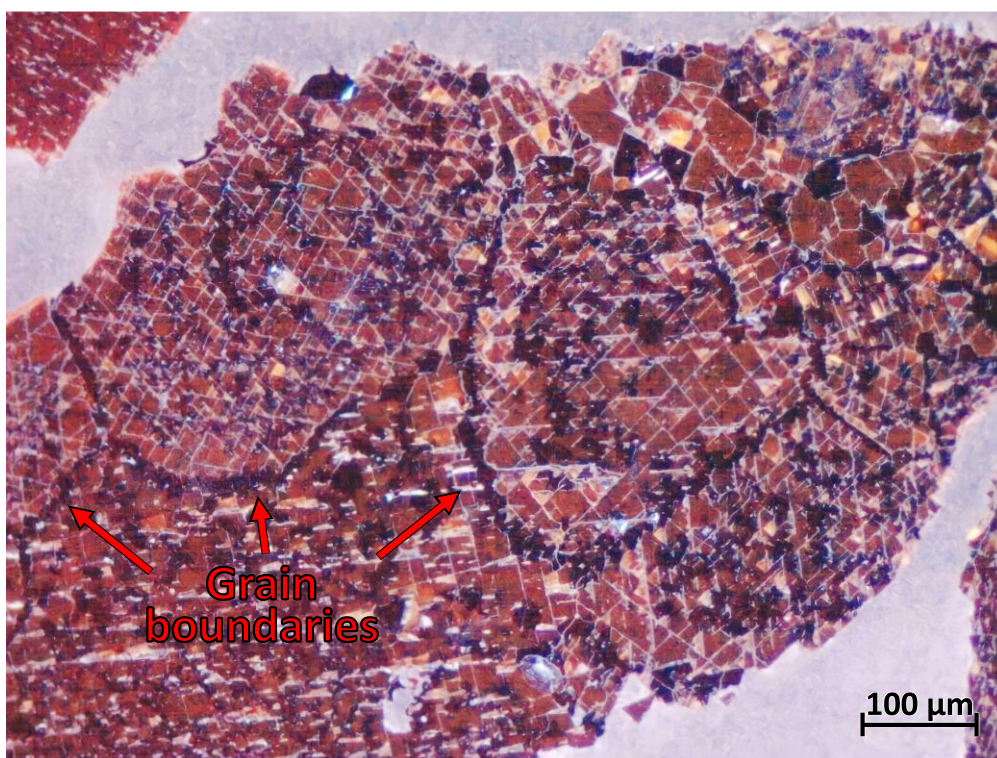


Figura 5.7: Microestrutura do agregado eletrofundido de magnésia-cromo avaliada por estereomicroscopia.

Embora a composição mineralógica e a microestrutura do AEMC já tenham sido relatadas na literatura [88,191], o mecanismo que leva ao comportamento de microtrincamento visto na microscopia óptica e eletrônica (Figura 5.7 e Figura 5.8, respectivamente) ainda não havia sido totalmente explicado. Assim, avaliou-se a hipótese de geração de microtrincas devido à incompatibilidade de coeficiente de dilatação térmica (*mismatch* de α) entre as distintas fases (matriz e precipitado) durante o processo de resfriamento do AEMC.

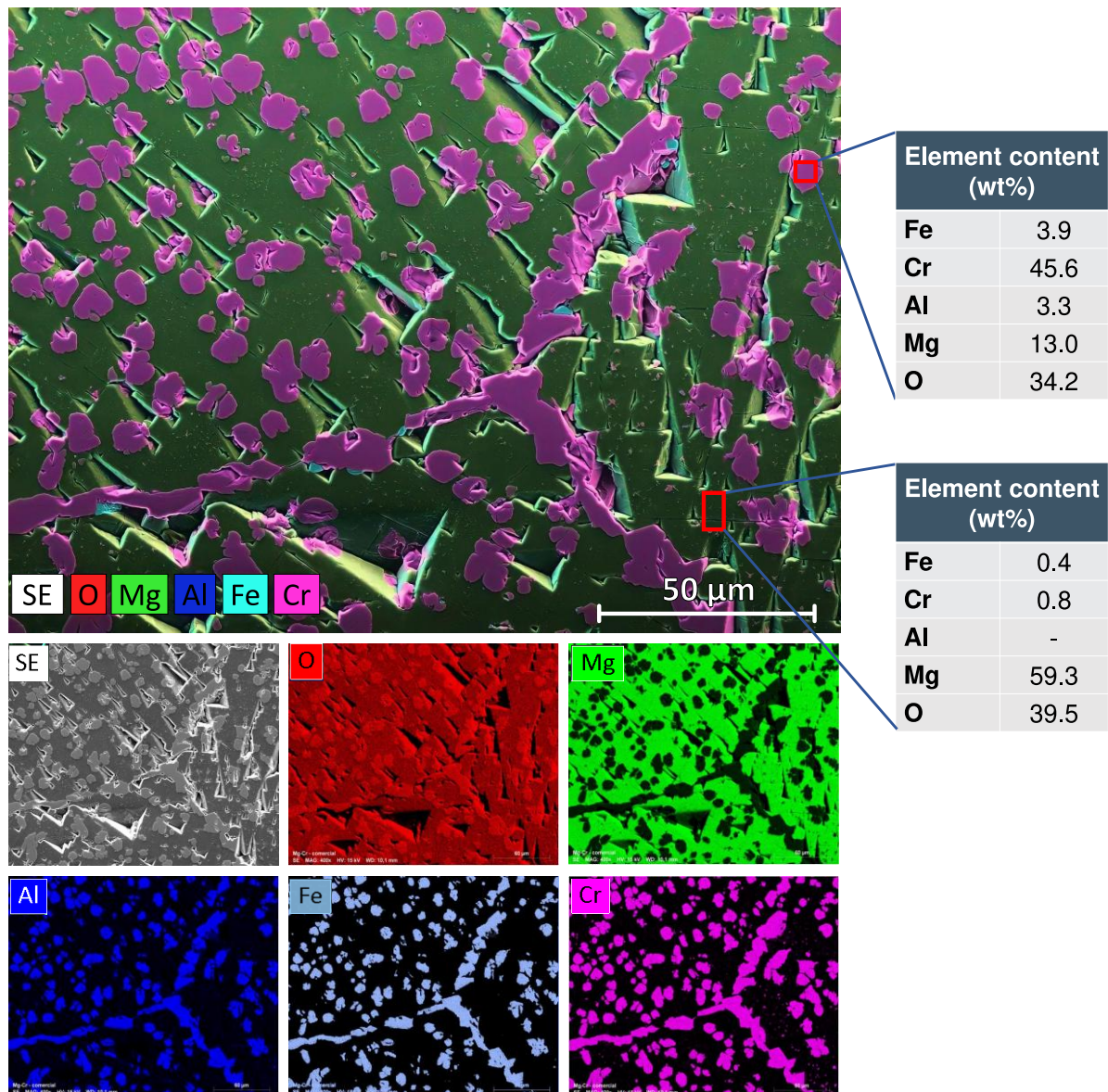


Figura 5.8: Morfologia e mapeamento elemental da microestrutura do AEMC avaliada por MEV/EDS. A composição elemental destacada da matriz e dos precipitados é o valor médio de 10 regiões distintas. Esta imagem foi medalha de bronze no prêmio METMAT 2023, organizado pela escola politécnica da USP em parceria com a Gerdau, veja mais informações em <https://www.metmat.org/>.

Para uma fase secundária esférica e isolada, Selsing [193] mostrou que a pressão na interface de uma partícula em uma matriz (P [Pa]) pode ser estimada como uma função do módulo de Young (E [Pa]), coeficiente de expansão térmica linear (α [$^{\circ}\text{C}^{-1}$]), variação de temperatura (ΔT [$^{\circ}\text{C}$]) e módulo de Poisson (ν [-]), conforme mostrado na Equação 5.5.

$$P = \frac{(\alpha_m - \alpha_s) |\Delta T|}{[(1 + \nu_m)/(2E_m)] + [(1 - 2\nu_s)/(E_s)]} \quad \text{Equação 5.5}$$

Na qual os índices m e s denotam as propriedades da matriz e da fase secundária, respectivamente.

Assim, se a fase secundária tiver um coeficiente de expansão maior que o da matriz ($\alpha_s > \alpha_m$), uma tensão compressiva será gerada na matriz durante o processo de resfriamento (valor de P negativo), favorecendo seu desprendimento e a formação de trincas circunferenciais. Por outro lado, para o cenário oposto ($\alpha_m > \alpha_s$), a matriz estará submetida a uma tensão de tração (valor de P positivo). Uma representação esquemática das forças geradas em ambos os cenários é mostrada no Apêndice 3. Adicionalmente, a magnitude da pressão na interface matriz/precipitado também dependerá da variação de temperatura (ΔT) e do módulo de Young (E) do sistema e de seus constituintes.

Aplicando este conceito ao balanço entre a energia total armazenada durante uma deformação elástica (U_t [J]) e a energia de formação de superfície (U_s [J]), Luchini *et al.* [194] mostraram que o diâmetro crítico da fase secundária para a nucleação de uma trinca (d_c [m]) pode ser expresso pela Equação 5.6, na qual γ_m [J.m⁻²] representa a energia de superfície efetiva da matriz. Vale ressaltar que d_c não depende da energia de superfície efetiva da fase secundária (γ_s) pois o defeito nucleia e cresce unicamente na matriz.

$$d_c = \frac{16 \gamma_m}{P^2 \{[(1 + \nu_m)/E_m] + [2(1 - 2\nu_s)/(E_s)]\}} \quad \text{Equação 5.6}$$

Embora os precipitados de espinélio nos agregados eletrofundidos de magnésia-cromo não sejam perfeitamente esféricos e isolados, a Equação 5.6 pode ser aplicada para indicar se a tensão devido à incompatibilidade de expansão térmica ($\Delta\alpha$) é suficiente para resultar em trincamento ou não. As propriedades necessárias para a matriz de periclásio ($\gamma_s = 1,8$ J.m⁻², $E = 151$ GPa, $\nu = 0,19$, $\alpha = 1,58 \times 10^{-5}$ °C⁻¹) foram extraídas da literatura [195–198]. Para os precipitados de espinélio, o módulo elástico foi estimado pela regra da mistura ($E = 198$ GPa), enquanto o coeficiente de Poisson ($\nu = 0,27$) e o coeficiente de expansão térmica linear ($\alpha = 0,96 \times 10^{-5}$ °C⁻¹) foram avaliados pela lei de Vegard considerando as

fases de espinélio constituintes previstas pelo software FactSage. Mais informações sobre estes cálculos estão descritas no Apêndice 4.

Deve-se notar que, dado o maior coeficiente de expansão térmica do periclásio em relação ao estimado para a solução sólida de espinélio, a matriz de MgO permanecerá sob tensão de tração durante o resfriamento do agregado. Sob esta condição de contorno, o trincamento radial poderia ser induzido na matriz se o diâmetro da fase secundária precipitada (medido no AEMC como $15 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$) fosse maior que o diâmetro crítico (d_c). Para avaliar se tal condição é atingida no AEMC, o diâmetro crítico foi calculado usando os parâmetros mencionados e considerando um $\Delta T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, pois todos os precipitados de espinélio já estão formados a essa temperatura (veja discussões posteriores relacionadas à Figura 5.13).

A Figura 5.9 mostra os valores de d_c em um mapa de cores como uma função da (a) $\Delta\alpha$ e v_s , (b) $\Delta\alpha$ e E_s , e (c) v_s e E_s . O intervalo de cada variável foi definido considerando o valor mínimo e máximo para as fases de espinélio selecionadas, conforme descrito no Apêndice 4. Adicionalmente, o ponto vermelho refere-se aos valores previstos pela regra da mistura (E_s) ou pela lei de Vegard (α e v_s), também descrito no Apêndice 4.

Na Figura 5.9 quanto maior a incompatibilidade de expansão térmica ($\Delta\alpha$), menor o tamanho crítico do precipitado, o que era esperado devido à maior pressão estabelecida nas interfaces (veja Equação 5.5). Para $\Delta\alpha = 20 \text{ } \%$, d_c variando de $9 \mu\text{m}$ a $11 \mu\text{m}$ foi estimado dependendo dos valores de v_i e E_i . Para o intervalo avaliado, as variáveis anteriores (v_i e E_i) tiveram um leve efeito no tamanho crítico do precipitado, o que é ilustrado pela faixa estreita de d_c (de $2,10 \mu\text{m}$ a $2,55 \mu\text{m}$) na Figura 5.9(c). Além disso, considerando os valores de α_i , v_i e E_i estimados para a fase secundária, um d_c de $2,3 \mu\text{m}$ é previsto, conforme destacado pelos pontos vermelhos na Figura 5.9. Apesar da relevância de todos estes resultados, o que mais chama a atenção é que, para todos os cenários avaliados – que cobrem uma ampla faixa de α_i , v_i e E_i – o tamanho médio dos precipitados no AEMC ($15 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$) é maior que o diâmetro crítico (de $1,5 \mu\text{m}$ a $12 \mu\text{m}$), indicando que a matriz deve, de fato, trincar por *mismatch* de α .

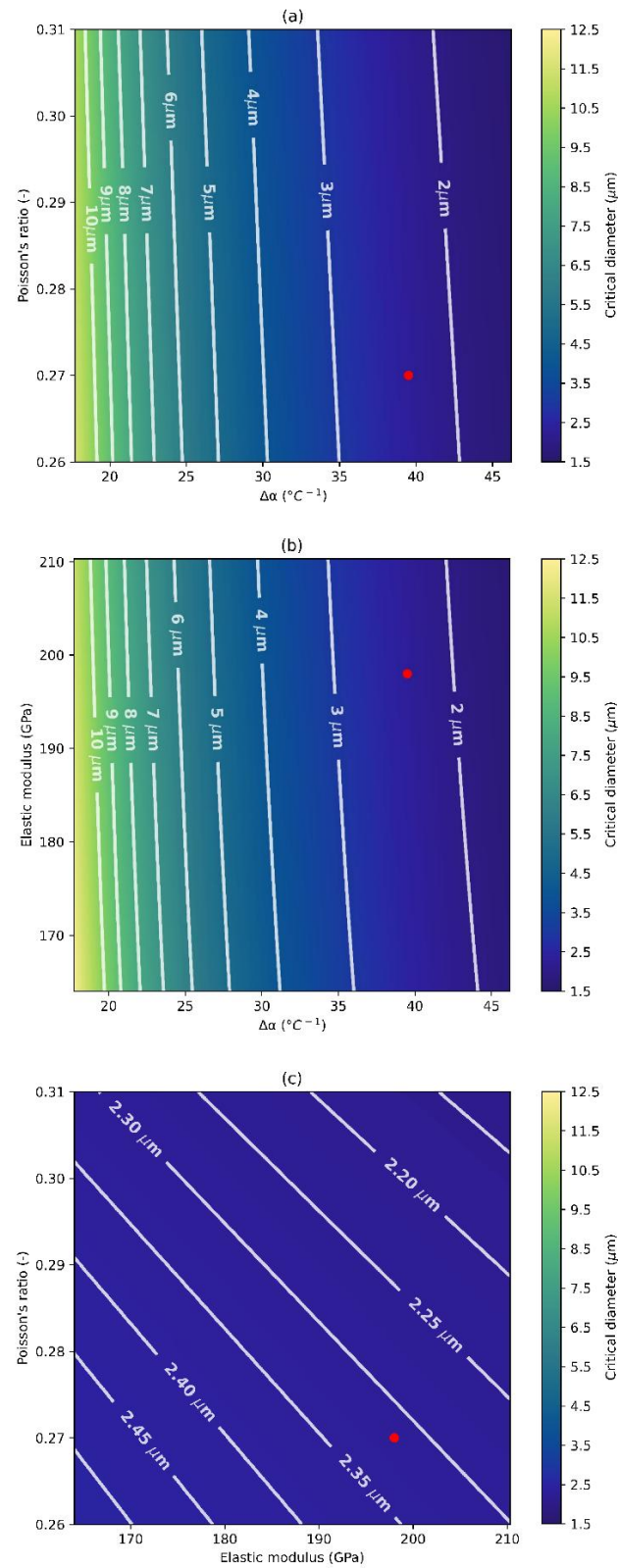


Figura 5.9: Diâmetro crítico simulado (d_c) para induzir trincas devido à incompatibilidade de expansão térmica em função de (a) $\Delta\alpha$ e ν dos precipitados; (b) $\Delta\alpha$ e E dos precipitados; e (c) ν e E , ambos dos precipitados.

Embora a incompatibilidade de expansão térmica explique a microestrutura altamente trincada do AEMC, ela não esclarece o padrão de orientação das trincas, que desempenha um papel crucial na alta flexibilidade deste agregado. Para avaliar o mecanismo que leva a este trincamento orientado, foram realizadas análises de EBSD. Esta técnica requer uma superfície bem polida e plana, o que é desafiador de se obter devido às diferenças entre a dureza da matriz de periclásio (variando de 5,3 GPa a 8,6 GPa de acordo com a dureza Vickers [199]) e a fase secundária complexa de espinélio (tipicamente entre 12 GPa e 16 GPa [199]). Portanto, para alcançar condições adequadas, amostras polidas com diamante foram tratadas adicionalmente por polimento vibratório ou polimento de precisão por íons, seguindo as condições descritas na seção de Materiais e Métodos deste capítulo.

As superfícies resultantes tiveram sua rugosidade avaliada por microscopia confocal, conforme apresentado na Figura 5.10. Esta análise indicou que nem os procedimentos de polimento vibratório nem os de polimento por íons de precisão foram eficazes para produzir uma superfície completamente retilínea. No primeiro caso [Figura 5.10 (b)], observou-se um desnível máximo entre a matriz e os precipitados de $\sim 0,4 \mu\text{m}$, enquanto no segundo caso [Figura 5.10(a)] esse valor foi em torno de $0,8 \mu\text{m}$.

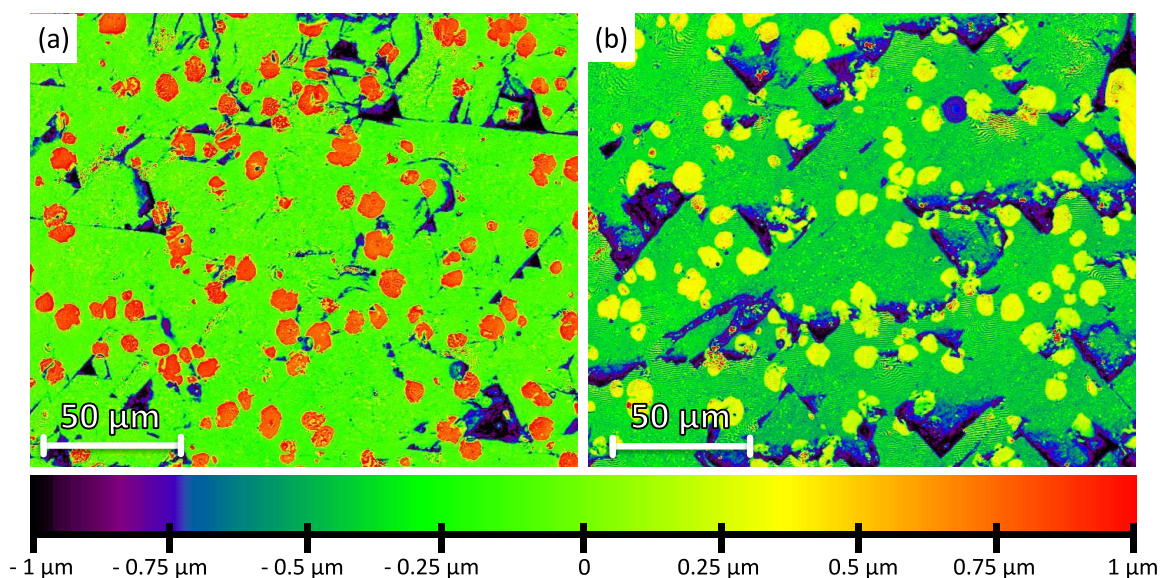


Figura 5.10: Avaliação topológica realizada por microscopia confocal do AEMC após (a) polimento por íons de precisão ou (b) polimento vibratório.

Ante tais resultados, a amostra polida por vibração foi selecionada para ter sua microestrutura avaliada por EBSD. No entanto, vale ressaltar que mesmo uma diferença de $0,4\ \mu\text{m}$ impediu a aquisição das linhas de Kikuchi para os precipitados de espinélio, limitando a análise cristalográfica à matriz de MgO, conforme apresentado na Figura 5.11. Esta figura mostra a imagem de índice de qualidade (IQ) sobreposta ao mapa de figura de polo invertido (IPF). Alternativas viáveis para contornar essa falta de planicidade poderiam ser aplicadas utilizando condições menos severas durante o polimento vibratório ou reduzindo o ângulo de operação e aumentando a voltagem do polimento por íons. Como será visto posteriormente no Capítulo 6, esta primeira estratégia foi utilizada com êxito nas análises referentes àquele capítulo.

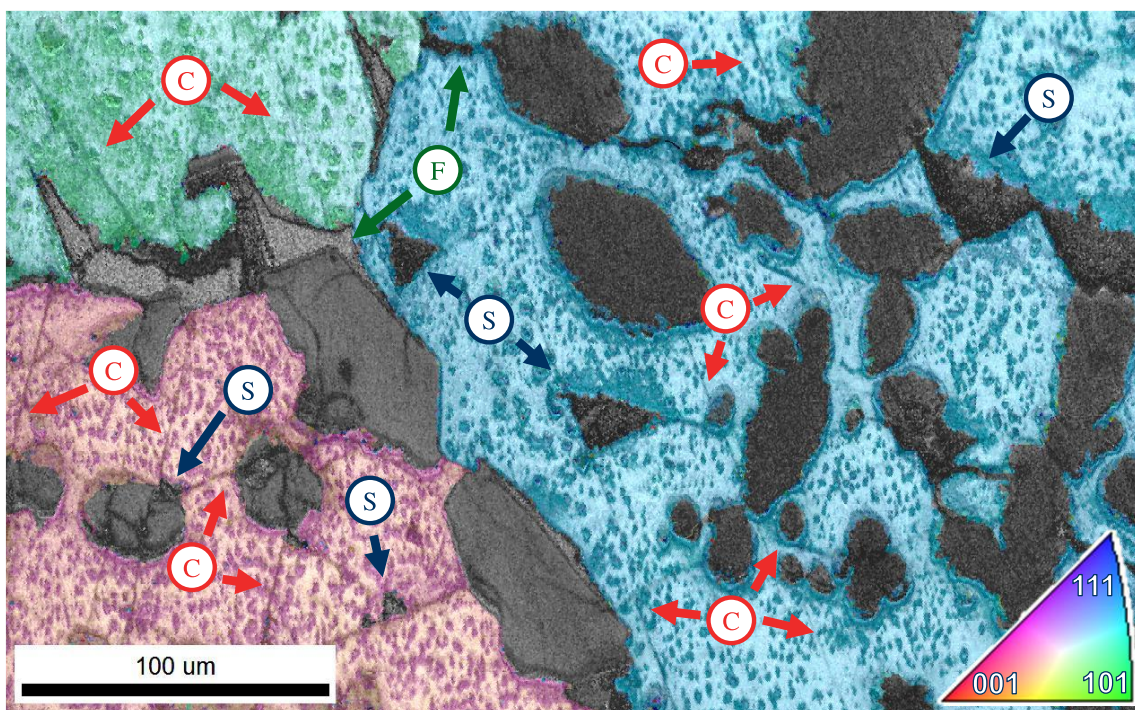


Figura 5.11: Imagem de EBSD obtida pela superposição de IQ e IPF do AEMC polido por vibração. As cores indicam a orientação cristalográfica da periclásio. Os defeitos intergranulares, trincas intragranulares orientadas e fendas triangulares são destacados como F, C e S, respectivamente.

Analisando os resultados obtidos, a formação de distintos grãos de MgO dentro dos agregados foi confirmada, dando origem a defeitos intergranulares (marcados como F), provavelmente gerados durante a solidificação dos

agregados. Além disso, trincas orientadas foram observadas dentro dos grãos de MgO (marcados como C). O pós-processamento dos padrões obtidos por EBSD foi usado para determinar a orientação das trincas em relação à matriz, revelando seu alinhamento com a família $\{110\}$ de planos cristalográficos, que são os planos de escorregamento do MgO. Adicionalmente, o encontro entre as trincas orientadas dá origem a fendas triangulares (marcadas como S). Essas duas características – trincas nos planos de escorregamento e a formação de fendas triangulares – estão de acordo com o mecanismo de trincamento proposto por Zener [200] e posteriormente complementado por Stroh [201].

De acordo com este mecanismo, a nucleação de trincas pode ser induzida pelo acúmulo de discordâncias que são concentradas próximo a obstáculos, como precipitados [39]. No caso do MgO, deformações não homogêneas (como aquelas geradas por incompatibilidade de expansão térmica) induzem o acúmulo de discordâncias, resultando na nucleação de trincas na família de planos $\{110\}$ e em fendas triangulares na interseção destas trincas, semelhante ao observado para o AEMC [202–204]. A Figura 5.12 mostra uma representação tridimensional do mecanismo de trincamento de Zener-Stroh, focando na geração de fendas na matriz de MgO (adaptada de [205], com permissão da Taylor & Francis).

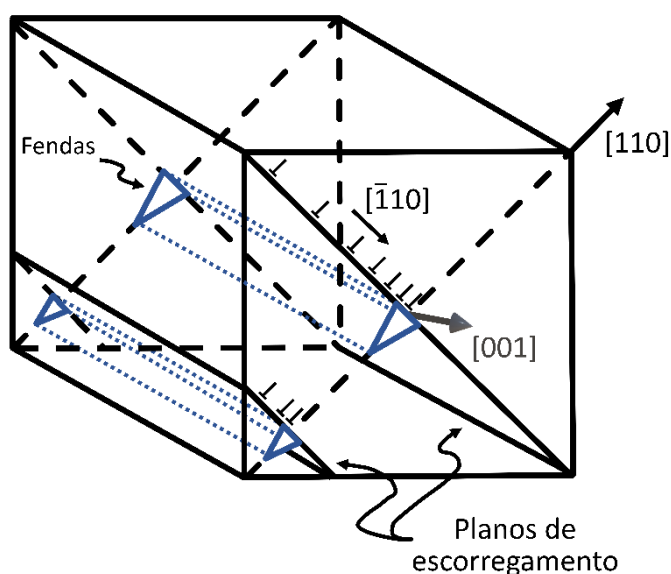


Figura 5.12: Representação cristalográfica do mecanismo de trincamento de Zener-Stroh, adaptado de [205]. O vetor representado pela seta cilíndrica está saindo do plano.

Portanto, o padrão de orientação das trincas visto no AEMC – e que dá origem à sua alta flexibilidade e resistência ao dano por choque térmico – é atribuído ao mecanismo de trincamento de Zener-Stroh desencadeado pelas tensões geradas devido à incompatibilidade de expansão térmica (*mismatch* de α) entre a matriz de MgO e os precipitados de espinélio. Assim, as propriedades e a geometria dos precipitados desempenham um papel central na obtenção de tal estrutura, pois afetarão, (a) o nível da tensão induzida termicamente e, (b) atuarão como barreiras para o escorregamento das discordâncias. No caso (a), um coeficiente de expansão térmica mais baixo da fase secundária é necessário para gerar um maior $\Delta\alpha$ e, assim, maior tensão de tração na matriz (veja a Equação 5.5); enquanto no caso (b), uma fase secundária bem distribuída com um diâmetro médio maior que o d_c (veja a Equação 5.6) garantirá a formação de trincas orientadas (mecanismo de Zener-Stroh).

À primeira vista, todas essas características parecem ser triviais de serem obtidas em composições atóxicas e composicionalmente mais simples, como formulações do sistema MgO-Al₂O₃ (note que o $\Delta\alpha$ entre MgO e MgAl₂O₄ é de 38 %, o que está bastante próximo do valor estimado para o AEMC, conforme discutido anteriormente). No entanto, trabalhos anteriores [206] mostraram que, em vez de precipitados de espinélio em uma matriz de MgO, este sistema apresenta a formação de grãos de periclásio e espinélio separadamente. Esta configuração impede a obtenção de microtrincas orientadas preferencialmente. Assim, para compreender o papel desempenhado pelo cromo na formação da microestrutura do AEMC, seu caminho de solidificação foi avaliado por cálculos termodinâmicos – graficamente representado na Figura 5.13 (a) – realizados com o auxílio do software FactSage e utilizando a composição química do AEMC analisada por fluorescência de raios-X, apresentada na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Composição química (%-p) do agregado eletrofundido de magnésia-cromo (FMCr 18-20, $d_{50} = 3$ mm, Chenglong, Liaoyang, China) avaliada por fluorescência de raios-X.

Composição química (%-p)	
SiO₂	0,71
Al₂O₃	6,46
Fe₂O₃	7,20
CaO	0,80
MgO	66,57
Cr₂O₃	18,26

O cálculo termodinâmico mostrou que uma solução sólida de periclásio (MgO^{SS}) é a primeira fase a ser formada no AEMC, solidificando a cerca de 2640 °C. A quantidade dessa fase aumenta com o resfriamento do sistema, atingindo ~ 93 %-p a 2060 °C. Abaixo dessa temperatura, uma solução sólida de espinélio será gerada tanto pela solidificação da fase líquida remanescente (2,2 %-p) quanto pela exsolução a partir do MgO^{SS} (40,4 wt%). No último caso, este espinélio^{SS} formará principalmente precipitados dentro da matriz de periclásio, enquanto no primeiro caso permanecerá nas bordas dos grãos de MgO – veja os desenhos representados na Figura 5.13 (c). Adicionalmente, a presença dos contaminantes SiO₂ e CaO levou à formação minoritária (< 1 %-p) de monticelita (CaMgSiO₄) a 1410 °C. Por fim, abaixo de 545 °C e 380 °C, o cálculo termodinâmico indicou a decomposição do espinélio^{SS} em duas outras fases de espinélio imiscíveis. No entanto, devido às baixas temperaturas, a formação destas fases não é esperada experimentalmente, pois aspectos cinéticos podem impedir sua geração. Como mencionado anteriormente, no caso de uma composição do sistema MgO-Al₂O₃ (66,4 %-p de MgO e 33,6 %-p de Al₂O₃), espera-se que o agregado forme espinélio majoritariamente nos contornos de grão ao invés de precipitados no interior da matriz de periclásio – ver Figura 5.13 (b-c).

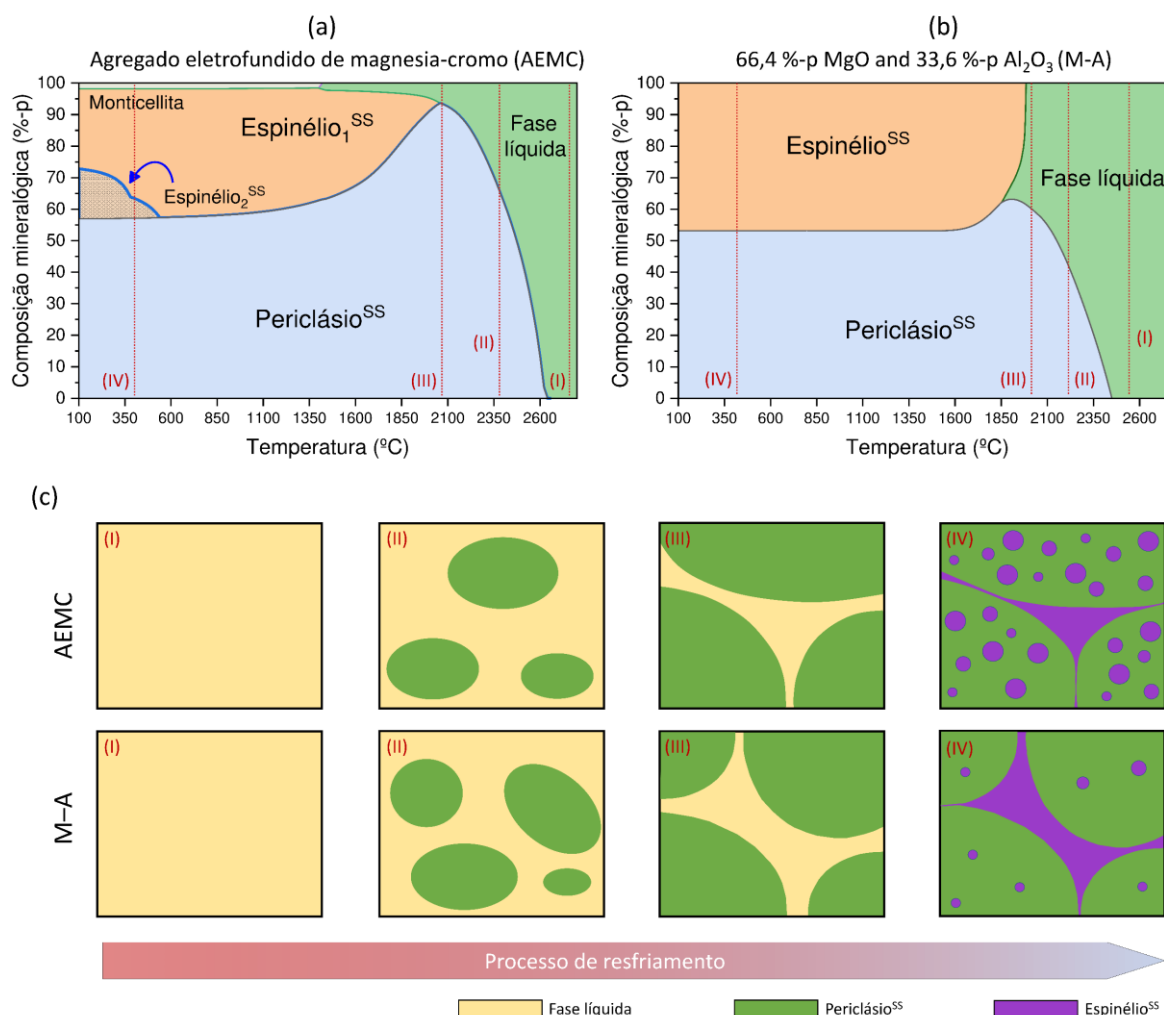


Figura 5.13: Caminho termodinâmico de solidificação do (a) AEMC e (b) sistema MgO-Al₂O₃ com 66,4 %-p de MgO, de 2800 °C até a temperatura ambiente. Os desenhos (c) apresentam uma representação esquemática da microestrutura em diferentes pontos da solidificação (I – IV) de ambas as composições.

O perfil de solidificação visto na Figura 5.13 explica a distribuição das fases no AEMC (Figura 5.8), destacando que a adição de cromo desempenha um papel fundamental ao permitir a formação de uma solução sólida de periclásio em altas temperaturas, que exsolve uma solução sólida de espinélio à medida que o material esfria. Para esclarecer tal efeito, os diagramas de fases Cr₂O₃-MgO e Al₂O₃-MgO foram calculados (software FactSage) considerando uma pressão parcial constante de oxigênio de 0,21 atm. Estes diagramas, representados na Figura 5.14, mostram a maior solubilidade do Cr₂O₃ na fase periclásio (até 36 %-p) em comparação com a alumina (até 15 %-p). Assim, como

mencionado anteriormente, embora sistemas simples e não tóxicos (como aqueles compostos por Al_2O_3 e MgO) possam formar fases com alto *mismatch* de α , isso não garante o mesmo padrão de microtrincamento orientado observado no AEMC.

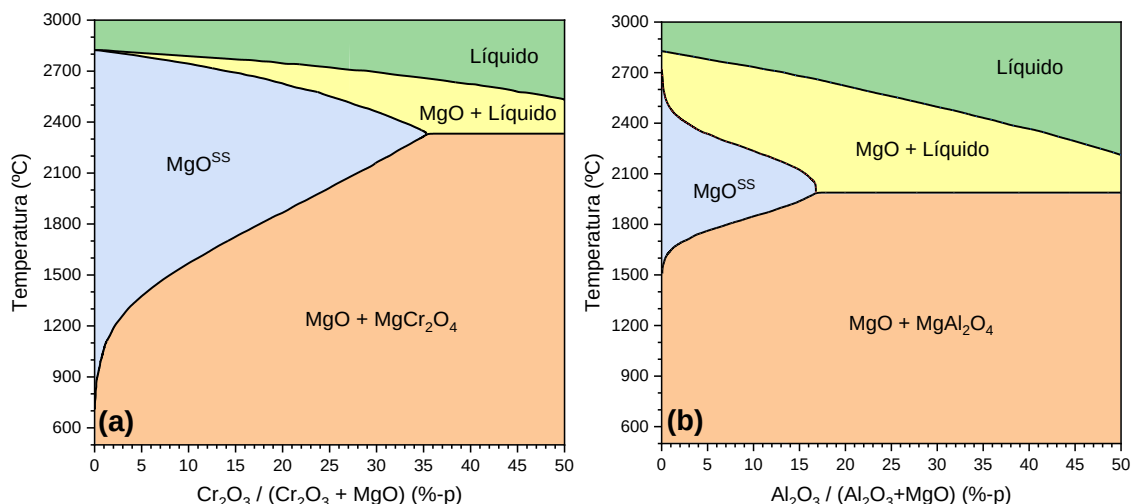


Figura 5.14: Diagrama de equilíbrio de (a) Cr_2O_3 – MgO e (b) Al_2O_3 – MgO calculados usando o software FactSage e considerando $p\text{O}_2 = 0,21$ atm. As imagens mostram resultados para até 50 %-p de MgO .

Os resultados discutidos até este momento apontam o mecanismo e as características-chave responsáveis pela formação da microestrutura do AEMC e, conseqüentemente, suas boas propriedades termomecânicas. Para isso, é necessário um sistema capaz de formar uma solução sólida ampla com MgO em alta temperatura, mas exsolvendo uma segunda fase com um coeficiente de expansão térmica mais baixo como precipitados de tamanho médio maior que o valor crítico para induzir trincamento por *mismatch* de α , assim, ativando o mecanismo de fratura de Zener-Stroh e levando à formação de trincas altamente orientadas. Este conjunto intrincado de características explica por que encontrar outras composições para substituir o AEMC não é trivial, especialmente usando o paradigma de seleção tradicional.

Portanto, a abordagem de seleção de cerâmicas de composição complexa (CCC, como discutido anteriormente neste capítulo) foi usada para avaliar alternativas promissoras que poderiam mimetizar a microestrutura do AEMC, mas sem conter a adição de cromo. Usando cálculos termodinâmicos,

sistemas contendo fases de espinélio binárias, ternárias ou quaternárias equimolares, juntamente com 66,4 %-p de MgO tiveram sua composição mineralógica avaliada desde 2800 °C até a temperatura ambiente (mais detalhes sobre a formulação dos sistemas estão disponíveis no Apêndice 5). Os sistemas validados resultaram em um total de 154 composições, que foram classificadas levando em conta 4 indicadores-chave: (i) a quantidade de MgO que se decompõe durante a formação do espinélio, chamada de decaimento de MgO; (ii) se a formação de algum gás é prevista até 2800 °C, o que é indesejável considerando a rota de eletrofusão; (iii) o $\Delta\alpha$ entre o periclásio e o espinélio formado, pois quanto maior este valor, maior as tensões geradas durante o resfriamento do sistema (veja o Apêndice 5 para verificar como esse valor foi estimado); e (iv) a temperatura de formação do primeiro líquido, que é um indicativo da refratariedade do agregado. A Figura 5.15 representa estes indicadores no diagrama de solidificação da composição $(\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2\text{O}_4$, que foi selecionada apenas como ilustração.

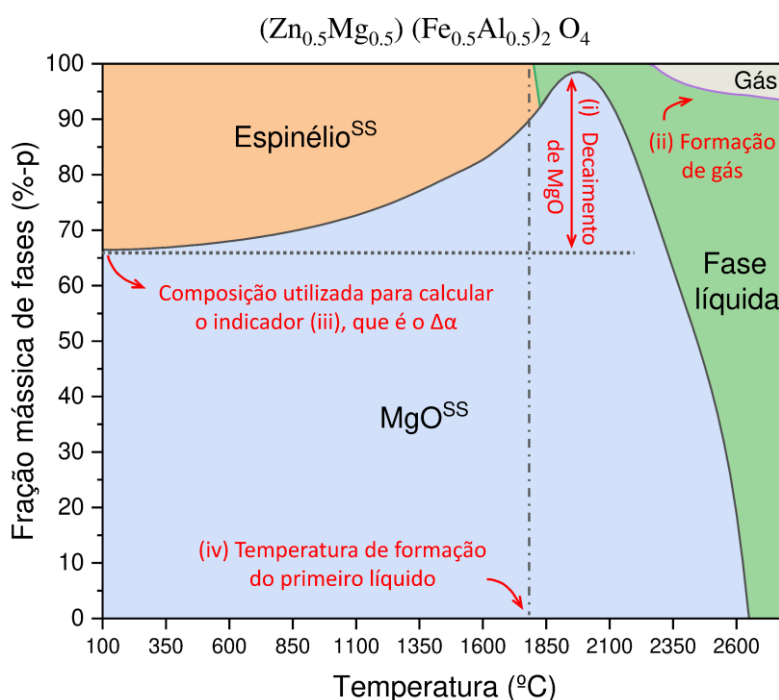


Figura 5.15: Representação dos indicadores-chave usados para selecionar sistemas promissores para mimetizar o AEMC. Para permitir melhor visualização, a composição $(\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2\text{O}_4$ foi utilizada como exemplo.

De acordo com estes indicadores e considerando os valores encontrados para o AEMC como referência, 4 sistemas se destacaram como composições promissoras para mimetizar o agregado comercial, conforme mostrado na Tabela 5.3 (os valores para todos os 154 sistemas avaliados podem ser verificados em [207], enquanto os diagramas de solidificação dos quatro sistemas selecionados estão representados no Apêndice 6). Apesar de nenhum sistema apresentar valores de decaimento de MgO e $\Delta\alpha$ iguais aos do AEMC (40,4 %-p e 42,9 %, respectivamente), todos parecem ser capazes de gerar microtrincamento dado às similaridades dos valores. Para as composições livres de cromo, o decaimento de MgO variou de 34,0 %-p a 38,6 %-p, enquanto o $\Delta\alpha$ foi de 37,8 % a 67,3 %. Assim, não se espera mudanças significativas nos defeitos de solidificação gerados após o processo de eletrofusão.

É importante notar que nenhum sistema contendo Zn foi selecionado, o que é atribuído à alta pressão parcial deste elemento [208], resultando na formação de gás a temperaturas próximas de 2400 °C. Além disso, todas as composições selecionadas tiveram adições de Fe, que apresentou papel similar ao cromo ao também possuir alta solubilidade no periclásio em altas temperaturas (72 %-p a 1718 °C) e capacidade de exsolver uma estrutura de espinélio durante o resfriamento.

Tabela 5.3: Valores dos indicadores para o AEMC e as quatro composições livres de cromo mais promissoras para mimetizá-lo. A composição de cada formulação pode ser vista na Tabela 5.1.

Formulações	Decaimento de MgO (%-p)	Formação de gás	$\Delta\alpha$ (%)	Temperatura de formação de líquido (°C)
AEMC	40,4	Não	42,9	2200
Comp. 1	38,6	Não	67,3	2200
Comp. 2	34,0	Não	37,8	2125
Comp. 3	36,4	Não	38,2	2100
Comp. 4	34,5	Não	38,2	2100

Embora o teor de ferro não tenha reduzido significativamente a refratariedade das composições (a formação do primeiro líquido foi superior a 2100 °C em todas), sua adição pode levar a problemas de oxidação-redução (redox) que devem ser levados em consideração. Neste sentido, estudando espinélios ricos em Fe, Zhu *et al.* [85] mostraram que os cátions Fe^{2+} (como em FeAl_2O_4 , por exemplo) serão oxidados para Fe^{3+} acima de 600 °C em atmosfera aberta ($p\text{O}_2 = 0,21 \text{ atm}$), formando uma fase de sesquióxido (Fe_2O_3) ou reagindo com outros óxidos para gerar uma fase de espinélio como MgFe_2O_4 . No último caso, a acomodação de íons Fe^{3+} na estrutura de espinélio interromperá reações redox adicionais, enquanto no primeiro caso, o Fe_2O_3 poderia ser reduzido novamente em ambientes de baixa concentração de oxigênio (como no processo de fabricação de aço). Esta ciclagem de oxido-redução tende a levar ao lascamento mecânico ou até mesmo desintegração do agregado, o que é altamente indesejável. Portanto, o teor de Fe e outros elementos presentes deve ser ajustado para que todo o ferro disponível forme estruturas do tipo espinélio, mitigando sua reação reversível de oxido-redução.

Embora este método de seleção baseado em ferramentas computacionais seja valioso para orientar a busca por composições livres de cromo alternativas ao AEMC sem perdas de desempenho, ele deve ser validado experimentalmente para verificar a adequação dos indicadores propostos. Portanto, as composições 1 a 4 foram processadas em um forno a arco elétrico de escala laboratorial seguindo os passos descritos na seção de materiais e métodos deste capítulo. Este equipamento permitiu a produção de pequenas peças eletrofundidas ($\sim 1 \text{ cm}^3$). Devido às condições de processamento impostas por este equipamento (fusão sob atmosfera de argônio e altas taxas de resfriamento), que são distintas das industriais, as amostras fundidas foram recozidas por 5 h a 1500 °C para aproximá-las do equilíbrio termodinâmico. A Figura 5.16 (a) apresenta o material logo após o processo de eletrofusão de bancada, enquanto a Figura 5.16 (b) retrata diferentes amostras antes e depois do tratamento térmico de recozimento, destacando a mudança de cor da superfície de preto para marrom, o que pode ser indicativo de oxidação de Fe.

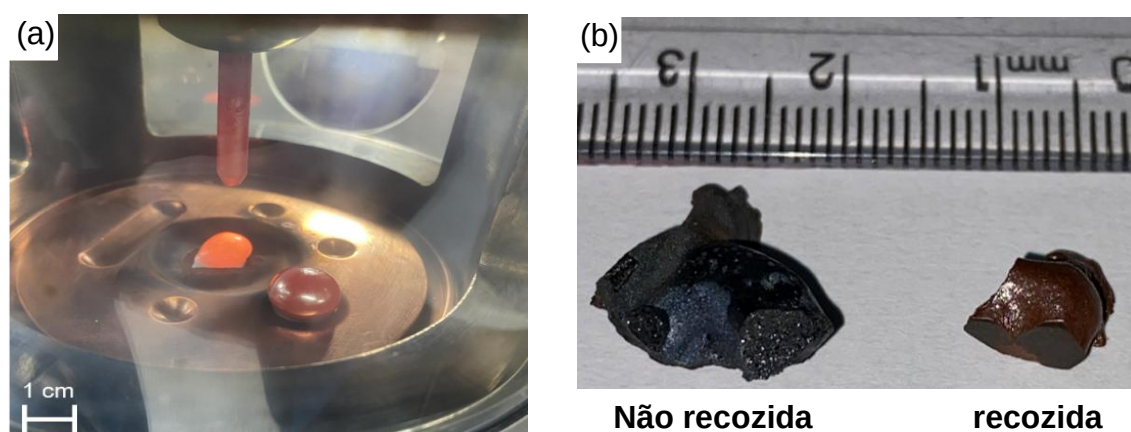


Figura 5.16: (a) Amostra colocada dentro do equipamento MAM-1 após o processo de eletrofusão, e (b) amostras distintas antes (esquerda) e depois (direita) do recozimento a 1500 °C por 5 h.

Com o objetivo de avaliar as fases mineralógicas formadas em cada composição, amostras recozidas foram moídas e o pó resultante foi analisado por difração de raios-X (DRX) em equipamento de banca. A Figura 5.17 mostra o difratograma de raios-X, destacando as regiões de 2θ próximas a 35,5 ° e 43 °, onde os picos mais intensos de espinélio e periclásio estão localizados, respectivamente. Ao indexar os perfis, pôde-se notar que apenas essas duas fases foram identificadas. Os picos destacados mostram mudanças significativas para a fase de espinélio, permanecendo bastante constantes para a periclásio. Esta tendência era esperada, pois os sistemas foram projetados para apresentar composições distintas de espinélio^{SS}, mas com a mesma matriz de periclásio. Além disso, a análise quantitativa por refinamento de Rietveld (Tabela 5.4) indicou que todas as amostras apresentaram teor de espinélio variando de 34 %-p a 36 %-p, próximo dos valores estimados usando dados de EDS coletados na região interna dos grãos das composições 1 a 4 (veja Figura 5.18), especialmente considerando as incertezas experimentais inerentes à técnica.

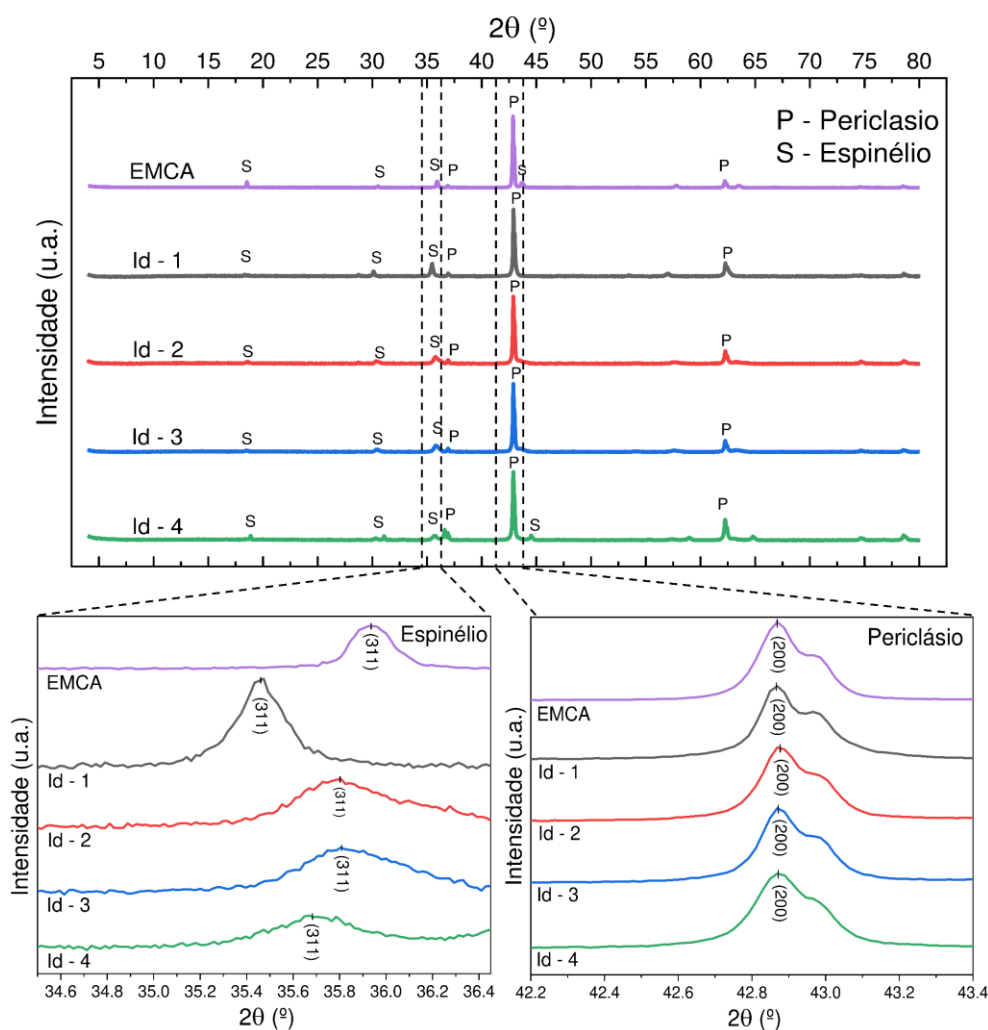


Figura 5.17: Perfil de difração de raios-X do AEMC e das composições de 1 a 4 após a eletrofusão e tratamento de recozimento. As regiões de 2θ próximas a $35,5^\circ$ e 43° estão destacadas, pois compreendem os picos mais intensos de espinélio e periclásio, respectivamente.

Tabela 5.4: Perfil mineralógico quantitativo (em peso) calculado por meio do refinamento de Rietveld dos padrões de DRX.

Composição	Periclásio ^{SS} (%-p)	Espinélio ^{SS} (%-p)
AEMC	64,0	36,0
Com. 1	65,7	34,3
Com. 2	64,8	35,2
Com. 3	64,1	35,9
Com. 4	64,9	35,1

No entanto, embora crucial para avaliar a mineralogia, a análise de DRX não fornece informações sobre a distribuição das fases majoritárias e a presença de fases minoritárias contaminantes, portanto, as microestruturas das composições eletrofundidas e recozidas foram analisadas posteriormente por microscopia eletrônica de varredura no modo de elétrons retroespalhados (SEM/BSE) acoplada a EDS. A Figura 5.18 (a – l) retrata as micrografias obtidas com diferentes ampliações. Comparando os aspectos morfológicos gerais mostrados em ampliações menores [Figura 5.18 (a,d,g,i)], tendências semelhantes podem ser observadas para as quatro composições:

- (i) Embora não abundantes, defeitos de solidificação foram detectados nas amostras. No processo industrial, como aplicado à fabricação do AEMC, as composições são produzidas em uma geometria de bloco que é posteriormente quebrada e moída para gerar os agregados, o que geralmente elimina tais defeitos de solidificação da microestrutura final. Isto porque a fratura do bloco nucleará preferencialmente a partir de tais defeitos. Assim, neste momento, esta característica não é de grande relevância para avaliar se um sistema é promissor para mimetizar a microestrutura do AEMC.
- (ii) As microestruturas apresentaram algumas contaminações localizadas principalmente nos contornos de grão do periclásio. A cor mais clara nas imagens indica a presença de elementos mais pesados nestas regiões, que foram identificados como cálcio e tungstênio, provavelmente originários da matéria-prima de MgO e do eletrodo à base de W utilizado no processo de fusão, respectivamente. Neste último caso, alguns parâmetros operacionais, como corrente do arco, tempo de abertura e distância poderiam ser ajustados, minimizando a contaminação por W na amostra (isto foi demonstrado nos próximos capítulos). Além disso, o uso de um eletrodo à base de grafite, como no processo de eletrofusão comercial, potencialmente eliminaria esse problema de contaminação.

- (iii) Todas as composições apresentaram a formação de uma matriz de periclásio com precipitados de espinélio, como previsto pela termodinâmica. Os dados de EDS acoplados aos cálculos termodinâmicos foram usados para avaliar a fração de fases em algumas regiões selecionadas [Figura 5.18 (b, e, g, k)], mostrando que os agregados são formados, em geral, por ~ 40 %-p de espinélio e ~ 60 %-p de periclásio. O contorno dos grãos, além de apresentar uma quantidade menor destas duas fases, também apresentaram cálcio e tungstênio, que, de acordo com o cálculo termodinâmico geraram tungstato de cálcio e tungstato tricálcico (CaWO_4 e Ca_3WO_6 , respectivamente).

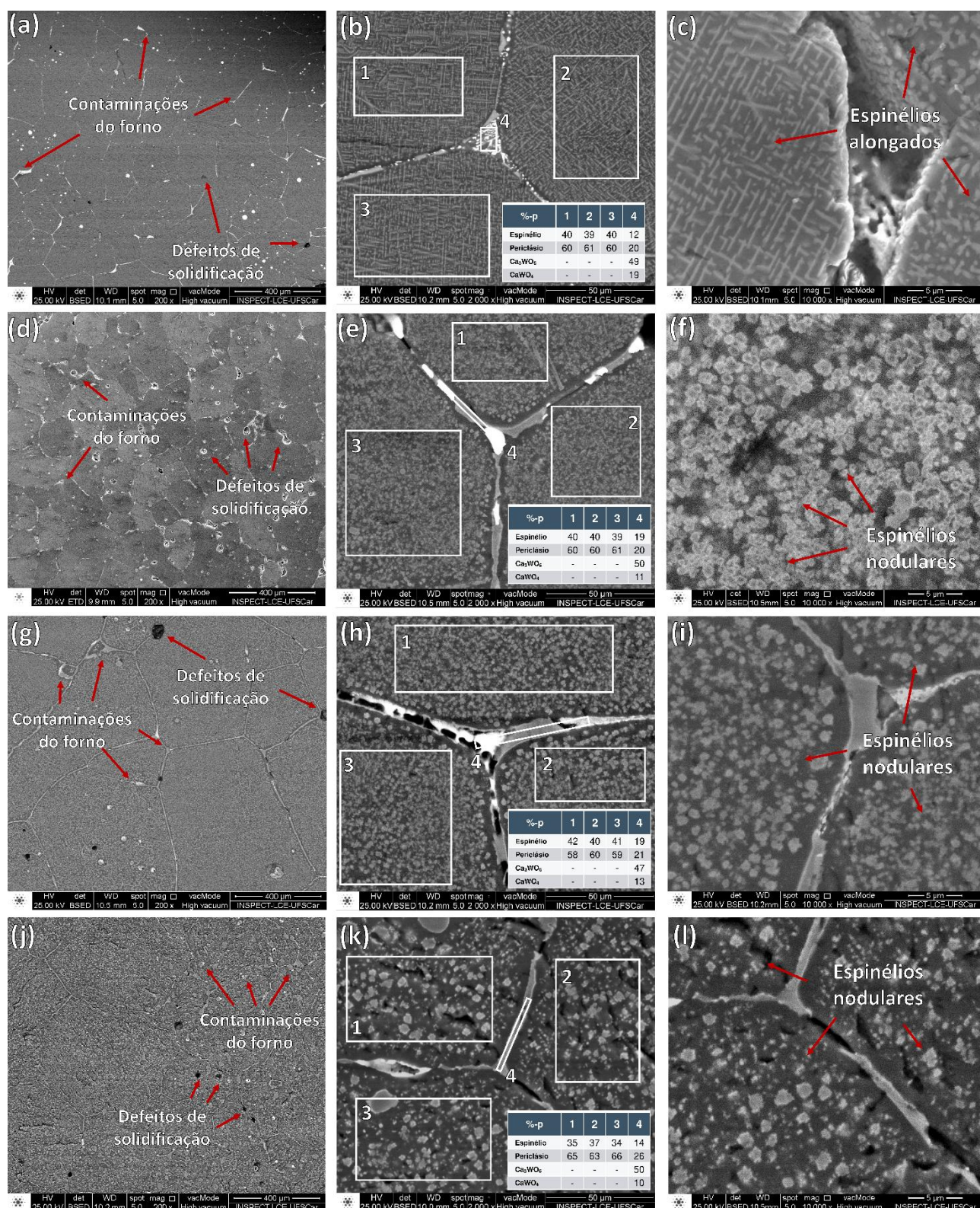


Figura 5.18: Imagens de elétrons retroespalhados de (a – c) comp. 1, (d – f) comp. 2, (g – i) comp. 3 e (j – l) comp. 4. As fases presentes em algumas regiões selecionadas (tabelas) foram avaliadas alimentando-se o cálculo termodinâmico com a composição elemental medida por EDS.

No entanto, obter uma microestrutura com grãos de MgO com precipitados de espinélio é uma condição necessária, mas não suficiente para alcançar um material altamente flexível que mimetiza o AEMC. Conforme discutido anteriormente, esta segunda fase de espinélio deve ser capaz de induzir a formação de microtrincas devido ao *mismatch* de α , o que depende do seu tamanho. Observando mais de perto a microestrutura das composições 1 a 4, representada na Figura 5.18 (c, f, i, l), destaca-se a morfologia distinta da segunda fase. Para a composição 1, foi observada uma estrutura oblonga, enquanto para as outras, foram detectadas geometrias nodulares. Seus tamanhos foram avaliados usando software de processamento de imagem (ImageJ, versão 1.53t), que apontou 0,9 μm , 1,4 μm e 2,5 μm como o diâmetro equivalente médio dos precipitados nas composições 2, 3 e 4, respectivamente.

Não coincidentemente, a composição 4 apresentou o maior número de trincas (avaliação qualitativa visual), pois precipitados maiores levam a maiores tensões na matriz de periclásio (ver discussões abordadas na Figura 5.9). No entanto, mesmo para a composição 4, o tamanho médio dos espinélios foi consideravelmente abaixo dos 15 μm apresentados pelo AEMC produzido comercialmente, resultando em menor auto trincamento do que o esperado. O próximo capítulo (de número 6) se dedicará ao entendimento da formação destas diferentes morfologias dos espinélios gerados nestes sistemas e como alterá-las a partir de pequenas mudanças composicionais.

5.5 Conclusões

O mecanismo por trás da elevada resistência ao dano por choque térmico de agregados de magnésia cromo (AEMC) comercialmente disponível foi investigado neste capítulo por meio de múltiplas técnicas. A microestrutura do AEMC foi analisada utilizando estereomicroscopia, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). Os resultados apontaram a presença de um padrão de trincas altamente orientadas e uma microestrutura composta por uma matriz com uma segunda fase nodular homogeneamente dispersa. As fases foram identificadas como periclásio e uma solução sólida complexa de espinélio compondo a matriz e os

precipitados, respectivamente. A distribuição homogênea e intragranular dos precipitados foi atribuída à capacidade do cromo de formar uma ampla solução sólida com MgO em altas temperaturas, exsolvendo espinélio durante o processo de resfriamento.

Por meio de cálculos mecânicos, concluiu-se que o desacordo de expansão térmica (*mismatch* de α) entre a matriz de MgO e os precipitados de espinélio causa auto microtrincamento na matriz de periclásio. Isto pois, o diâmetro crítico (d_c) dos precipitados para a indução de auto trincamento foi calculado com base em uma gama de propriedades do espinélio, evidenciando valores de $d_c < 12 \mu\text{m}$, enquanto os precipitados no AEMC mostraram tamanho médio de $15 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$, acima do valor crítico calculado. Adicionalmente, as microtrincas formaram-se preferencialmente na família de planos cristalográficos $\{110\}$ do periclásio, o que resultou em fendas triangulares em suas junções, estando em conformidade com o mecanismo de trincamento de Zener-Stroh [205].

Para produzir composições livres de cromo que mimetizassem a microestrutura e as propriedades do AEMC, um método de seleção baseado em termodinâmica foi aplicado para avaliar 154 sistemas. Quatro deles foram identificados como promissores devido à sua adequada refratariedade, ausência de formação de gás até 2800 °C, exsolução de espinélio $> 34 \text{ \% -p}$ e $\Delta\alpha > 37 \text{ \%}$. Estes quatro sistemas (identificados como Comp. 1-4) foram produzidos experimentalmente em um forno a arco elétrico de escala laboratorial e caracterizados utilizando difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica. Os resultados apontaram a formação majoritária de periclásio e espinélio – conforme o previsto pela termodinâmica – porém com distintas morfologias de precipitados.

Portanto, apesar de análises adicionais serem necessárias para compreender como atingir os tamanhos desejados dos precipitados de espinélio (abordado no próximo capítulo), esta parte do estudo possibilitou a construção de um método de seleção centrado na termodinâmica que pode ser usado para apoiar o desenvolvimento de novas matérias-primas com adequado compromisso entre desempenho, custo e sustentabilidade ambiental com base na abordagem de projeto de cerâmicas com composição complexa.

CAPÍTULO 6 – COMPREENDENDO E ENGENHARANDO A MICROESTRUTURA DOS AGREGADOS ELETROFUNDIDOS ATÓXICOS⁺

6.1 Introdução com síntese dos conceitos fundamentais

Como visto no capítulo anterior, a termodinâmica computacional é uma poderosa ferramenta no auxílio à formulação de cerâmicas de composição complexa, as quais estão sendo estudadas para a substituição dos largamente utilizados e tóxicos agregados eletrofundidos de magnésia-cromo (AEMC). Neste sentido, foram sugeridas 4 composições distintas com potencial de apresentarem microestrutura similar ao AEMC – a nomenclatura utilizada para identificá-las segue o mesmo padrão do capítulo anterior. Tais composições foram produzidas experimentalmente em um forno a arco elétrico de escala laboratorial e, como esperado, sua caracterização mostrou a formação de uma microestrutura do tipo matriz/precipitado. No entanto, o tamanho e a morfologia dos precipitados de espinélio diferiram dos comerciais (AEMC). Em um caso, o espinélio foi gerado como uma estrutura oblonga (Comp. 1), enquanto nos outros, foram obtidos precipitados esféricos com diâmetros menores (variando de 0,9 μm a 2,5 μm) – conforme mostrado anteriormente na Figura 5.18.

As razões para a geração destas morfologias distintas ainda estavam incertas e acredita-se que, uma vez compreendidas, poderiam abrir caminho para engenheirar os precipitados de espinélio nestes sistemas, ajustando as propriedades finais do agregado conforme a aplicação desejada. Assim, nesta etapa do trabalho, diferentes técnicas avançadas de caracterização (*e.g.* EBSD de alta resolução e difração de raios-x gerados por luz síncrotron) foram aplicadas às amostras eletrofundidas em escala laboratorial (produção conforme descrito no Capítulo 5) para avaliar os mecanismos atuantes na precipitação do espinélio a partir do periclásio. Com base nos mecanismos propostos, foram sugeridas pequenas mudanças composicionais para modificar e melhor projetar a morfologia dos precipitados.

⁺ Baseado no texto publicado no *Journal of the American Ceramic Society* em Agosto de 2024 (<https://doi.org/10.1111/jace.20084>)



6.2 Materiais e métodos

As amostras eletrofundidas avaliadas neste capítulo seguiram a mesma rota de processamento descrita no capítulo anterior. As matérias-primas previamente descritas na Tabela 5.1 foram secas durante a noite a 110 °C, pesados em uma balança de precisão (Ohaus TS400D, Mettler Toledo, EUA) e misturados a seco por 2 h em um moinho de bolas com elementos de moagem de alumina. O pó resultante foi prensado uniaxialmente em pequenas barras (10 mm x 25 mm x 2 mm) sob uma pressão de ~ 60 MPa. As amostras prensadas foram então eletrofundidas sob atmosfera de argônio (> 99,998 %, White Martins, Brasil) no equipamento MAM-1 (Edmund Bühler, Alemanha). Para garantir que atingissem o equilíbrio termodinâmico, as amostras fundidas foram submetidas a um tratamento térmico de recozimento a 1500 °C por 5 h (forno de atmosfera aberta, taxas de resfriamento e aquecimento de 2 °C.min⁻¹).

Parte das amostras recozidas foi cominuída em um moinho de alta energia (AMP1-M, Moeller, Alemanha), peneirada abaixo de 45 µm (malha 325, ISO 3310-1, Bertel, Brasil) e analisada por difração de raios-X (DRX) realizada em capilares rotativos de Kapton utilizando radiação de luz síncrotron (*European Synchrotron Radiation Facility*, ESRF, França). As análises foram conduzidas utilizando a linha de feixe ID11 operando a 65,3508 KeV, com 2θ variando de 1 ° a 15 ° e passo de varredura de 0,005 °. Durante as medições, as amostras foram mantidas girando e os padrões foram adquiridos integrando 80 padrões coletados com um tempo de exposição de 0,1 s. Os dados brutos gerados no ESRF estão disponíveis em [209]. Os difratogramas obtidos foram refinados pela técnica de Rietveld com auxílio do software Topas (versão 4.2, Bruker, EUA), garantindo $R_{wp} < 5$, o que permitiu cálculos precisos da fração mássica das fases e seu parâmetro de rede.

Outra parte das amostras foi embutida em resina polimérica, cortada usando equipamentos de precisão (IsoMet, Buehler, EUA), desgastada com lixas a base de carbeto de silício até nº 1500, polida até 0,25 µm com pasta diamantada (MetaDi, Buehler, EUA) e finalizada com polimento vibratório (VibroMet 2, Buehler, EUA) por 24 horas usando sílica coloidal (0,06 µm,

MasterMet, Buehler, EUA). As superfícies resultantes foram então recobertas com uma camada condutora (liga Au-Pd) e analisadas por difração de elétrons retroespalhados (EBSD) de alta resolução acoplado a espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), ambas da Bruker, Alemanha, em um microscópio eletrônico de varredura (Amber, Tescan, República Tcheca). Tais análises foram conduzidas durante o período de estágio em pesquisa no exterior realizado na *Technische Universität Bergakademie Freiberg* (TUBAF) pelo autor desta tese de doutorado (BEPE/FAPESP, nº 23/00386-8).

O software de pós-processamento de EBSD OIM (v. 7.2.1, EDAX, Japão) e o de cálculo termodinâmico FactSage (8.3, bancos de dados FToxid e FactPS, GTT, Alemanha) foram usados para algumas análises complementares. Adicionalmente, para avaliar a morfologia dos precipitados de Comp.1, uma das faces previamente polidas foi atacada com uma solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹ (P.A., Synth, Brasil) por 10 dias e a superfície resultante foi observada com o auxílio do mesmo microscópio eletrônico descrito anteriormente.

6.3 Resultados e discussões

Primeiramente, todas as composições foram avaliadas por EBSD para identificar possíveis orientações preferenciais dos precipitados de espinélio em relação à matriz de periclásio. Todas as amostras foram analisadas em 2 regiões distintas para garantir a significância estatística. A Figura 6.1 apresenta uma das figuras de índice de qualidade (IQ) sobrepostas à identificação de fases (Ph), realizada pela coleta simultânea de dados de EDS, e à figura de polo invertido (IPF). As outras imagens coletadas podem ser consultadas no Apêndice 7).

Em consonância com os resultados previamente relatados no Capítulo 5, foram observadas diferenças claras nas morfologias e tamanhos dos espinélios obtidos, com a amostra AEMC mostrando o maior tamanho médio de precipitado, enquanto a Comp. 1 foi a única a apresentar precipitados não esféricos. Além disso, vale destacar que apenas para as amostras de AEMC detectou-se a presença de monticelita (CaMgSiO₄) nos contornos de grão, resultante de uma maior concentração de impurezas de cálcio (próximo a 0,9 %-p e 0,2 %-p para o

AEMC comercial e as amostras produzidas em laboratório, respectivamente). A formação de monticelita era esperada para estas amostras de AEMC, pois por ser de grau comercial, são produzidas com menos controle de pureza do que suas contrapartes laboratoriais. Além disso, deve-se notar que, ao contrário das microestruturas apresentadas anteriormente na Figura 5.18, os materiais processados nesta etapa do trabalho não apresentaram contaminação significativa de tungstênio, o que é atribuído à otimização da etapa de fusão no forno a arco de bancada. Com maior domínio da técnica, a produção dos agregados pode ocorrer em menor tempo (< 60 s) e utilizando menor potência do equipamento (até 50 %), evitando a migração de W do eletrodo para as amostras.

No entanto, a informação central fornecida pelo EBSD é a orientação cristalográfica das diferentes fases. Mais uma vez, apenas uma das imagens obtidas para cada amostra foi apresentada na Figura 6.1, enquanto o leitor pode consultar as demais no Apêndice 7. Analisando os mapas de orientação, pode-se notar que os precipitados de espinélio foram formados na mesma orientação cristalográfica que a matriz de periclásio para todas as amostras e em todas as áreas analisadas, caracterizando uma relação de orientação cubo-cubo entre ambas as fases. Essa observação é corroborada pelos diagramas de polo invertido (IPF) apresentados na mesma figura, nos quais pode-se atestar que a orientação cristalográfica dos precipitados de espinélio coincide com a orientação da matriz de periclásio.

Esse alinhamento cristalográfico entre os precipitados e a matriz pode ser atribuído à elevada semelhança entre as células unitárias das fases envolvidas. Tanto o periclásio quanto o espinélio apresentam estruturas cúbicas de face centrada, onde os ânions de oxigênio ocupam as posições principais e os diferentes cátions se posicionam nos interstícios formados entre os íons O^{2-} [12,210]. No periclásio, os cátions ocupam os interstícios octaédricos, dando origem a uma estrutura de grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Por outro lado, os cátions no espinélio estão distribuídos em uma proporção 1:2 entre os sítios tetraédricos e octaédricos, formando uma estrutura com o grupo espacial $Fd\bar{3}m$ [12].

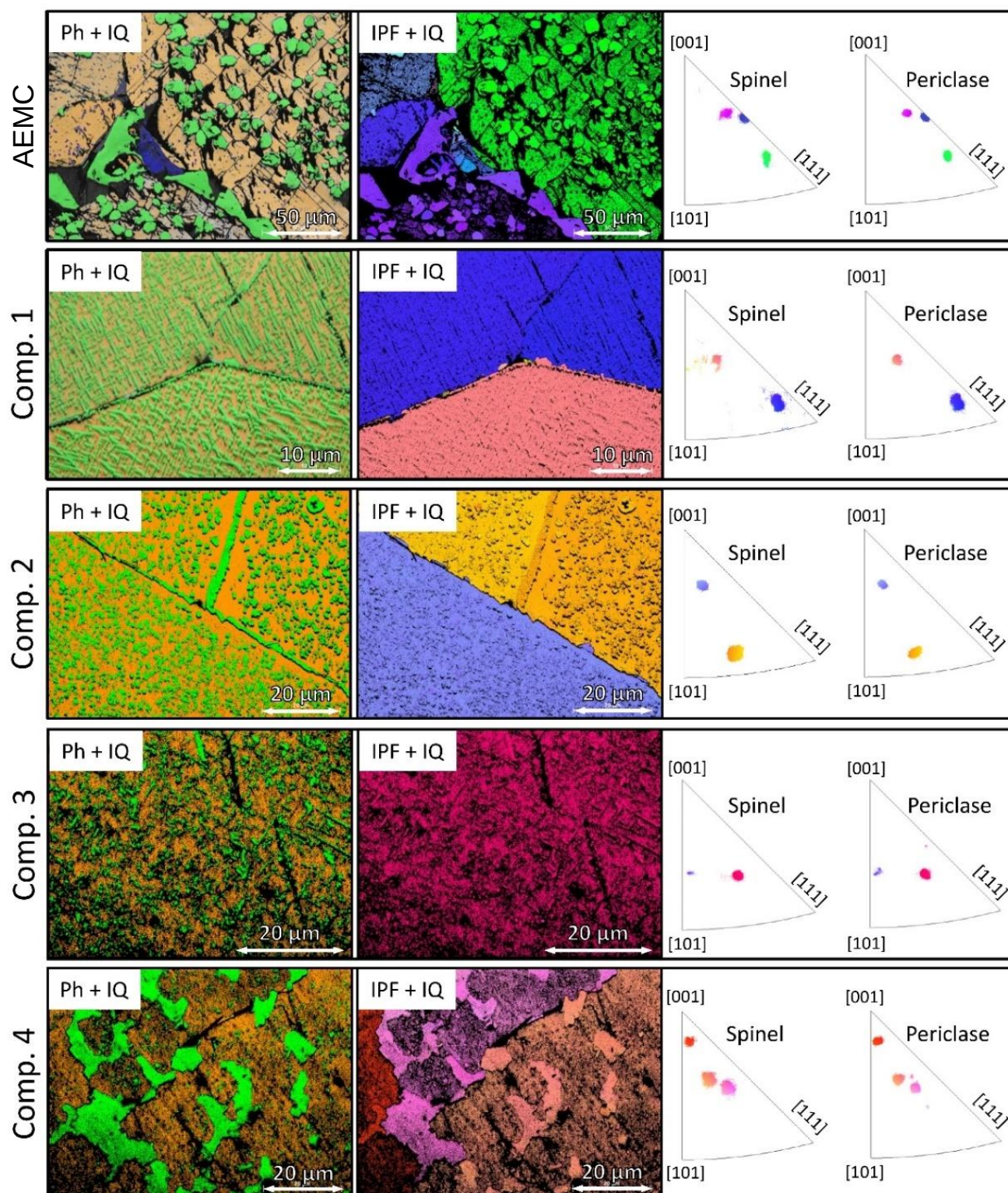


Figura 6.1: Imagens mostrando a sobreposição do índice de qualidade (IQ) à identificação das fases (Ph) e ao diagrama de polo invertido (IPF). As fases em Ph+IQ são periclásio (laranja), espinélio (verde) e monticelita (azul).

Assim, a alta semelhança entre a estrutura cristalina das duas fases – o que significa que um pequeno rearranjo atômico será necessário para nuclear uma a partir da outra – resulta na exsolução de espinélio com a mesma orientação cristalográfica que a matriz de MgO durante o resfriamento do sistema após a eletrofusão. Neste sentido, usando microscopia eletrônica de transmissão, Gurnani *et al.* [211,212] relataram um fenômeno semelhante para sistemas à base de MgO contendo pequenas quantidades (até 7%-p) de Cr_2O_3 ou Fe_2O_3 . Destaca-se, contudo, que as condições de processamento aplicadas por estes autores (elevadas taxas de aquecimento e resfriamento) resultaram em precipitados de espinélio muito mais refinados (diâmetro máximo de 200 nm) do que os obtidos neste trabalho.

No entanto, a questão que surge após a análise destes resultados é: se todas as composições exibiram comportamento semelhante quanto à orientação cristalográfica entre precipitados e matriz, o que explica as diferenças observadas na morfologia dos espinélios formados em cada uma delas? Embora a técnica de EBSD não tenha fornecido uma resposta direta a esta questão, viu-se, ao analisar as interfaces orientadas, que a resposta estaria relacionada à sua coerência – ou a falta dela.

Uma interface entre dois cristais é chamada de coerente quando ambas as fases apresentam completa compatibilidade e suas redes cristalinas são totalmente contínuas ao longo dessa região [213,214], como ilustrado na Figura 6.2 (a). Nesse caso, a energia livre devido à distorção de ligações (contribuição mecânica) ou à existência de ligações insatisfeitas (contribuição química) entre os átomos é minimizada [215]. Quando as estruturas cristalinas das fases envolvidas não coincidem perfeitamente, dois cenários podem ocorrer: a formação de interfaces semi-coerentes ou incoerentes [216] – também ilustradas Figura 6.2 (a). No primeiro caso, a coerência é parcialmente mantida ao tensionar a rede cristalina na zona de transição entre as fases, o que aumenta a energia livre interfacial por contribuições mecânicas – ver Figura 6.2 (b). Já no segundo, a incompatibilidade das estruturas cristalinas é tão significativa que

defeitos são gerados, levando a um aumento da energia livre dessa região devido à presença de átomos com ligações químicas não satisfeitas [217].

Ambos os casos resultam, no entanto, em uma energia interfacial maior do que a coerente, o que dá origem a uma força motriz superior para que os precipitados se tornem maiores, reduzindo sua razão área-volume [213–217]. Vale salientar que, embora a geometria esférica minimize essa razão, precipitados de grande tamanho – tipicamente várias centenas de micrômetros – podem formar outras formas poligonais devido às energias distintas dos diferentes planos cristalográficos [213–217]. A geometria de tais estruturas podem ser calculadas utilizando-se o método de Wulff, também chamado de Wulff-Gibbs [213,214].

Assim, o desacordo (*misfit*) entre os parâmetros de rede do espinélio e do periclásio (representado por δ) pode ditar a morfologia dos precipitados formados. A esse respeito, vale ressaltar que tal *misfit* deve ser calculado como a diferença relativa entre o parâmetro de rede do espinélio (d_p) e o dobro do parâmetro de rede da periclásio ($2 d_m$), como mostrado na Equação 6.1 [211–214]. A razão para realizar o cálculo dessa forma decorre do fato de que a estrutura mais complexa do espinélio requer 8 unidades CFC para formar uma única célula unitária, enquanto o periclásio necessita apenas de 1 unidade CFC para o mesmo propósito. Uma melhor visualização é possibilitada ao observar a representação 2D destas células unitárias contendo apenas as posições aniônicas, como mostrado na Figura 6.2 (c).

Portanto, multiplicar o parâmetro de rede do periclásio por 2 é necessário para garantir que se esteja comparando entidades equivalentes. Além disso, é importante notar que esta equação modela mais precisamente os casos de interfaces incoerentes, nas quais as tensões de coerência não induzem deformações no parâmetro de rede das fases [215,216]. Consequentemente, embora este modelo tenha sido aplicado a todos os sistemas avaliados neste estudo, deve-se considerar que as medições dos parâmetros de rede foram realizadas em condições nas quais os precipitados podem estar restritos, potencialmente levando a alguns desvios.

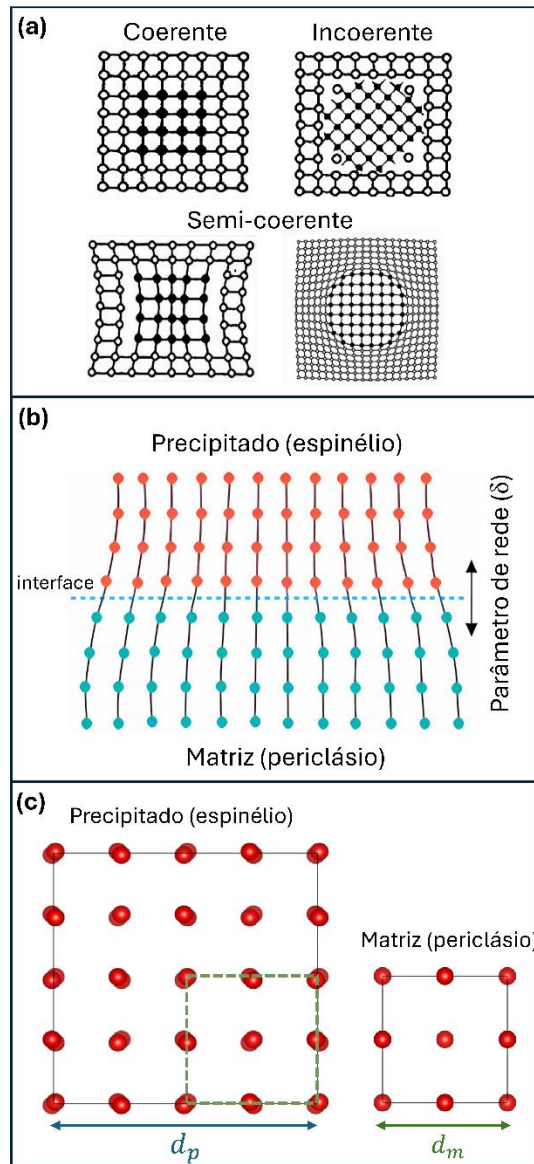


Figura 6.2: Representação ilustrativa de (a) interfaces cristalográficas coerentes, incoerentes e semi-coerentes; (b) o desalinhamento – *misfit* – da rede cristalina na interface periclásio/espínélio; e (c) representação 2D da estrutura de oxigênio na célula unitária de ambas as fases.

$$\bar{\delta} = \frac{d_p - 2d_m}{2d_m} \quad \text{Equação 6.1}$$

Uma técnica apropriada e amplamente reportada para medir os parâmetros de rede de fases cristalinas é a difração de raio-X. Contudo, dado a importância deste parâmetro para o presente estudo, foram realizadas medições de DRX utilizando radiação gerada por luz síncrotron, cuja alta energia e grau de

colimação garantem elevada precisão de medida. Os difratogramas obtidos foram refinados usando a técnica de Rietveld para obter dados quantitativos (ver Figura 6.3). O leitor deve consultar o Apêndice 8 para verificar a adequação dos refinamentos (experimental vs. calculado).

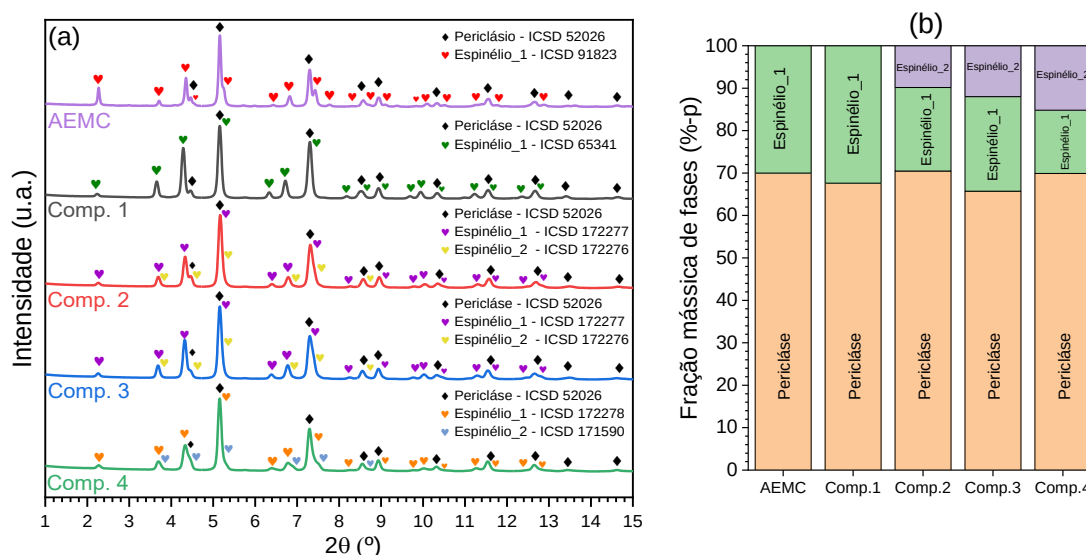


Figura 6.3: (a) difratogramas de raios-X e (b) análise mineralógica quantitativa obtida pela técnica de refinamento de Rietveld.

Analisando a mineralogia quantitativa das amostras [Figura 6.3 (b)], alguns aspectos podem ser destacados: (i) Apesar de previsto pelos cálculos termodinâmicos e observado nas imagens de MEV, o DRX não foi capaz de detectar quantidades significativas de monticelita na amostra de referência, provavelmente devido à sua pequena fração; (ii) também conforme previsto pela termodinâmica e observado nas caracterizações anteriores, todas as amostras analisadas apresentaram periclásio e espinélio em frações semelhantes (~ 68 %-p e ~ 32 %-p, respectivamente); (iii) embora padrões de DRX de bancada tenham sido previamente relatados – vide Capítulo 5 –, análises usando radiação de luz síncrotron permitiram uma determinação mais precisa das fases. Nesse sentido, os refinamentos de Rietveld mostraram melhor convergência quando duas estruturas de espinélio foram consideradas para as composições 2, 3 e 4 (ver Apêndice 8 para conferir os padrões refinados).

Estes resultados estão em consonância com os cálculos termodinâmicos – apresentados no Apêndice 6 –, que previam que estas três composições deveriam apresentar espinélios imiscíveis à temperatura ambiente. No entanto, tais cálculos indicaram que a composição de referência (AEMC) também deveria passar pela mesma formação de espinélio secundário, o que não foi observado. Uma explicação provável para este comportamento é a temperatura na qual tal formação seria termodinamicamente favorável. Os espinélios secundários nas composições livres de cromo são previstos para precipitar entre 950 °C e 1050 °C, enquanto, para o AEMC, o mesmo fenômeno é previsto para ocorrer a 530 °C, o que poderia interromper sua formação devido a fatores cinéticos. É importante destacar, contudo, que a maior convergência do refinamento de Rietveld quando duas estruturas de espinélio são consideradas para algumas composições também pode ser um artefato da análise. Isto ocorre pois o mesmo efeito de alargamento dos picos de difração pode resultar da formação de uma única fase precipitada com uma distribuição de tamanhos mais ampla, como relatado para outros sistemas (por exemplo, superligas à base de Ni) [215,218]. Uma representação ilustrativa de tal fenômeno pode ser vista no Apêndice 9.

Apesar da necessidade de mais caracterizações para confirmar – ou não – a formação de espinélios secundários, os dados de alta resolução obtidos possibilitaram uma avaliação precisa do *misfit* de parâmetro da rede (δ) para todas as composições. Nesse sentido, comparando o *misfit* médio ponderado ($\bar{\delta}$) – ver Apêndice 10 para detalhes dos cálculos – e a morfologia dos precipitados das Composições 1 a 4 (ver Tabela 6.1), sua correlação se torna evidente. Foi possível observar que valores absolutos mais altos de $\bar{\delta}$ levam a uma maior probabilidade de formação de precipitados de maior volume. Essa observação está de acordo com o mecanismo descrito anteriormente, no qual um maior *misfit* de parâmetro da rede resulta em maior energia livre da interface periclásio/espinélio devido à formação de tensões de coerência – como ilustrado na Figura 6.2 (b) –, forçando o sistema a minimizar a relação área-volume dos precipitados formando estruturas de maior volume.

Tabela 6.1: Parâmetro de rede das fases em cada composição, *misfit* médio ponderado e tamanho médio dos precipitados medido por MEV.

Composição	Parâmetro de rede (Å)			$\bar{\delta}$ (%)	Tamanho médio de precipitado (μm)
	Espinélio_1	Espinélio_2	Periclásio		
AEMC	8.2751	-	4.2110	- 1.74	15 ± 2
1	8.4033	-	4.2159	- 0.34	Oblongo
2	8.3331	8.1797	4.2072	- 1.57	0.9 ± 0.2
3	8.3213	8.1999	4.2129	- 1.66	1.4 ± 0.2
4	8.3286	8.1847	4.2140	- 2.04	2.5 ± 0.4

No entanto, enquanto o mecanismo proposto explica a morfologia tendendo à esférica dos precipitados em sistemas de maior $\bar{\delta}$, ele não elucida totalmente a diferença significativa no tamanho médio dos precipitados entre as amostras produzidas em laboratório (Composições 1–4) e a comercial (AEMC). Pode-se observar que o *misfit* do parâmetro da rede deste último é menor – em valor absoluto – que o calculado para a Composição 4, o que destaca a natureza cinética do crescimento dos precipitados. Portanto, os resultados obtidos até este momento indicam que o valor de $\bar{\delta}$ determina a morfologia do espinélio gerado, no entanto, seu tamanho também é fortemente afetado por fatores cinéticos.

Neste sentido, deve-se destacar que as composições produzidas em laboratório foram, após a eletrofusão, recozidas por 5 h a 1500 °C e, subsequentemente, resfriadas a uma taxa de 2 °C.min⁻¹. Em contraste, a composição comercial é fundida em grandes blocos de várias toneladas, onde o processo de resfriamento pode durar de 7 a 10 dias [84]. Tal condição possibilita o crescimento adicional dos precipitados. Esta conclusão também é apoiada pelos achados de Gurnani *et al.* [212], que aumentaram a dureza de cerâmicas técnicas (93 %-p de MgO e 7 %-p de Fe₂O₃) ao induzir a exsolução de pequenos precipitados de hercinita (MgFe₂O₄) na matriz de periclásio. Nos sistemas estudados por estes autores, o recozimento do material a temperaturas tão baixas quanto 1200 °C resultou no aumento do tamanho dos precipitados. Como exemplo, o tratamento

térmico a esta temperatura por 20 h levou a um aumento de 50 % no tamanho médio do espinélio comparado ao material processado sem o tempo de patamar.

Contudo, o mecanismo proposto – que é baseado na correlação entre o *misfit* dos parâmetros da rede e a morfologia do espinélio –, ainda apresenta uma lacuna: foi demonstrado que um maior valor absoluto de $\bar{\delta}$ resulta em maior energia da interface periclásio/espinélio, levando à coalescência (*coarsening*, na definição em inglês) dos precipitados. No entanto, por que o espinélio em sistemas de baixo valor absoluto de $\bar{\delta}$ (como na Comp. 1) exibe geometrias oblongas?

A explicação para este comportamento, novamente, se mostrou dependente da termodinâmica. Devido à energia da interface periclásio/espinélio ser significativamente reduzida para composições de baixo $\bar{\delta}$, a termodinâmica dita que a fase secundária irá nuclear nos planos e direções de menor energia da fase primária [217,219]. Felizmente, a energia livre dos diferentes planos cristalográficos do periclásio já foi extensivamente reportada na literatura [210,220]. Apesar das discrepâncias nos valores absolutos medidos ou simulados por diferentes métodos, foi demonstrado que dentre todas, a família de planos cristalográficos {100} do periclásio apresenta a menor energia livre [210,220]. Saylor *et al.* [220] determinaram experimentalmente a energia de superfície relativa (γ) para distintos planos do cristal de periclásio em relação aos planos {100}. Como resultado, encontraram que a razão $\gamma_{abc}/\gamma_{100}$ é sempre igual ou maior que 1, o que significa que nenhuma outra família de planos apresenta menor energia do que a família de planos {100}.

Assim, considerando este aspecto, espera-se que os precipitados em sistemas de baixo $\bar{\delta}$ se formem ao longo dos planos {100} do MgO. Para avaliar tal hipótese, os dados de EBSD foram pós-processados para revelar tais planos em um dos escaneamentos realizados na Composição 1, conforme mostrado na Figura 6.4. Ao analisar esse resultado, o leitor deve estar ciente de que as imagens mostram uma seção 2D dos planos cristalográficos, que só podem ser visualizados a partir de uma visão tridimensional. A redução dimensional relacionada a esta secção explica as posições semelhantes apresentadas por

alguns planos diferentes, por exemplo, os planos (100) e (001) do grão superior (consulte a Figura 6.1 para visualizar melhor os grãos).

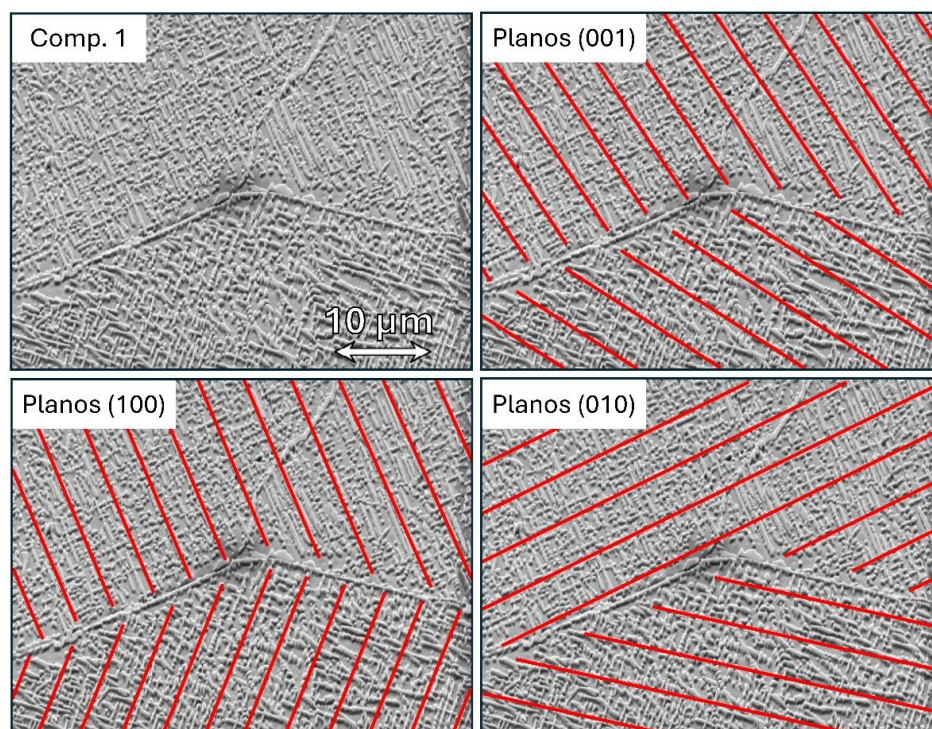


Figura 6.4: MEV da Comp. 1 destacando os precipitados alongados. O pós-processamento de EBSD foi empregado para traçar os planos (em vermelho) da família {100}.

Apesar da falta de informações tridimensionais, que só seriam acessíveis por meio de outras técnicas de caracterização (e.g. FIB-EBSD [221]), as análises de pós-processamento de EBSD indicaram uma concordância significativa entre os precipitados alongados e os planos {100} do periclásio, corroborando a hipótese discutida anteriormente. Além disso, a validação de tal mecanismo de formação trouxe outro resultado interessante: se os precipitados de espinélio nos sistemas de baixo *misfit* nucleiam nos planos e direções de menor energia, eles não deveriam formar estruturas descontínuas, como agulhas ou placas, mas, sim, uma estrutura tridimensional contínua. Para avaliar se tal padrão de precipitado realmente ocorreu, amostras polidas da Composição 1 foram submetidas a ataque químico para corroer seletivamente a matriz de MgO, revelando a morfologia dos precipitados. A Figura 6 retrata a microestrutura observada em várias ampliações, atestando a formação homogênea de uma rede tridimensional contínua de precipitados de espinélio por todo o material.

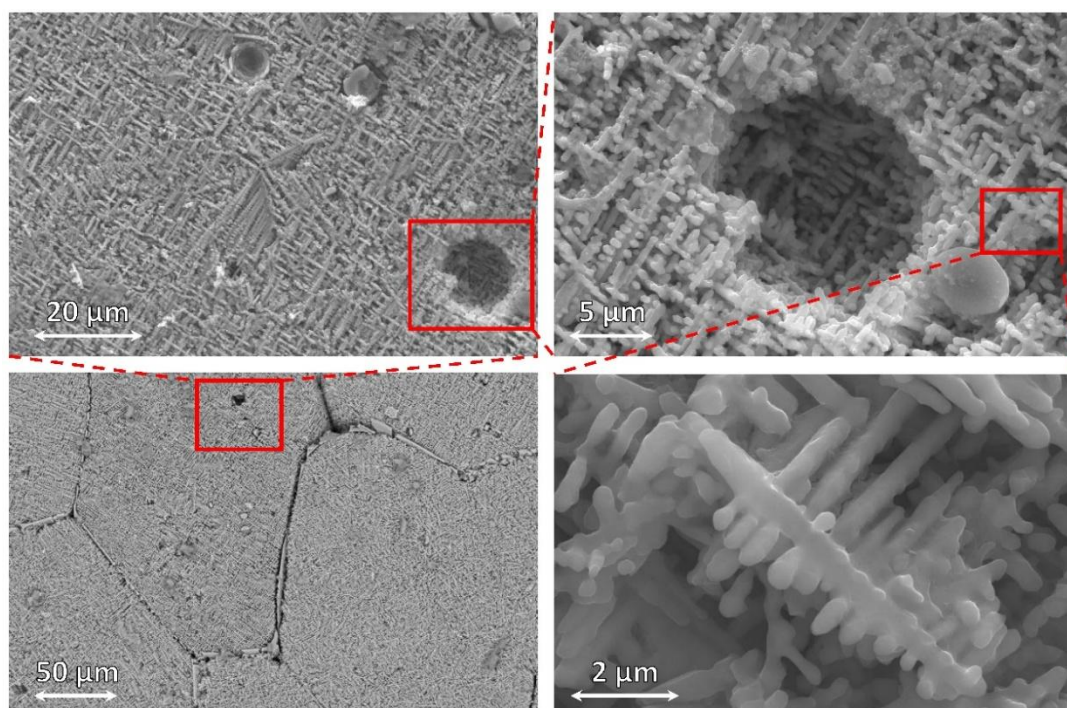


Figura 6.5: Imagens de elétrons secundários destacando a superfície atacada de um agregado da Composição 1. O ataque químico foi realizado em amostras previamente polidas, usando uma solução de HCl ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) por 10 dias.

Portanto, embora seu tamanho médio seja altamente afetado pela cinética, a morfologia dos precipitados de espinélio formados em todas as composições avaliadas pode ser totalmente prevista com base no *misfit* dos parâmetros da rede ($\bar{\delta}$). Por um lado, as tensões de coerência e/ou ligações não satisfeitas dos sistemas com altos valores absolutos de $\bar{\delta}$ levam a aumento na energia de interface entre as fases, favorecendo o *coarsening* dos precipitados para minimizar a relação área-volume. Por outro lado, a baixa energia da interface estabelecida para sistemas de baixo $\bar{\delta}$ possibilita a nucleação e crescimento dos precipitados nos planos e direções de menor energia da fase matriz, resultando em uma rede tridimensional de espinélio.

Além disso, é importante enfatizar que, embora essas descobertas tenham sido descritas para as composições apresentados na Tabela 5.1, não há razão para que os princípios aqui discutidos não possam ser aplicados para outros sistemas. Nesse sentido, a composição do precipitado e da matriz pode ser alterada para obter diferentes *misfits* ou, até mesmo, diferentes estruturas cristalinas para promover a exsolução nos planos e direções desejados.

Para ilustrar isto, foi realizada uma busca por óxidos que pudessem alterar o *misfit* das fases presentes na Composição 1 – transformando os precipitados alongados em esféricos. Por meio de uma pesquisa bibliográfica, o óxido de nióbio (Nb_2O_5) se mostrou uma alternativa promissora, uma vez que a solubilidade dos íons Nb^{5+} é maior na estrutura do espinélio do que na rede do periclásio [222]. Notavelmente, outros óxidos também poderiam gerar efeitos semelhantes, desde que apresentem solubilidade diferencial em alguma das estruturas. No entanto, o Nb_2O_5 foi escolhido devido à sua refratariedade adequada (ponto de fusão $> 1500\text{ }^\circ\text{C}$), baixa pressão de vapor (evitando volatilização durante a eletrofusão) e crescente interesse tecnológico [223,224]. Assim, um teste de conceito foi realizado adicionando, antes da eletrofusão, uma quantidade arbitrária deste óxido (3 %-p) à Composição 1, que foi posteriormente caracterizada por MEV. A Figura 6.6 (a-b) mostra imagens de BSE, destacando a formação de espinélio esférico, enquanto a Figura 6.6 (c-d) retrata os perfis de EDS e quantificação realizada pelo método ZAF, atestando a concentração de nióbio nos precipitados. Adicionalmente, análise de DRX de bancada (ver Apêndice 8) revelou um valor de δ próximo a - 1,7 % ante - 0,34 % aferido para a Composição 1 sem a adição de Nb_2O_5 .

A compreensão dos mecanismos relacionados à formação de diferentes morfologias dos precipitados de espinélio possibilita, assim, o ajuste microestrutural dos sistemas estudados por meio de pequenas alterações composicionais. No entanto, quando se trata de seu uso como alternativas ecológicas aos agregados eletrofundidos de magnésia-cromo em aplicações refratárias, ainda não está totalmente claro qual é a morfologia otimizada do espinélio. Por um lado, precipitados esféricos com maior diâmetro aumentarão a formação de microtrincas orientadas na matriz de MgO [207], levando a uma maior flexibilidade e, conseqüentemente, melhorando a resistência ao dano por choque térmico do material. Por outro lado, a formação de uma rede tridimensional de precipitados, como observado para a Composição 1, pode resultar em um agregado com maior energia de fratura e resistência à corrosão devido à interação das trincas com tais estruturas e à distribuição mais uniforme do espinélio, respectivamente.

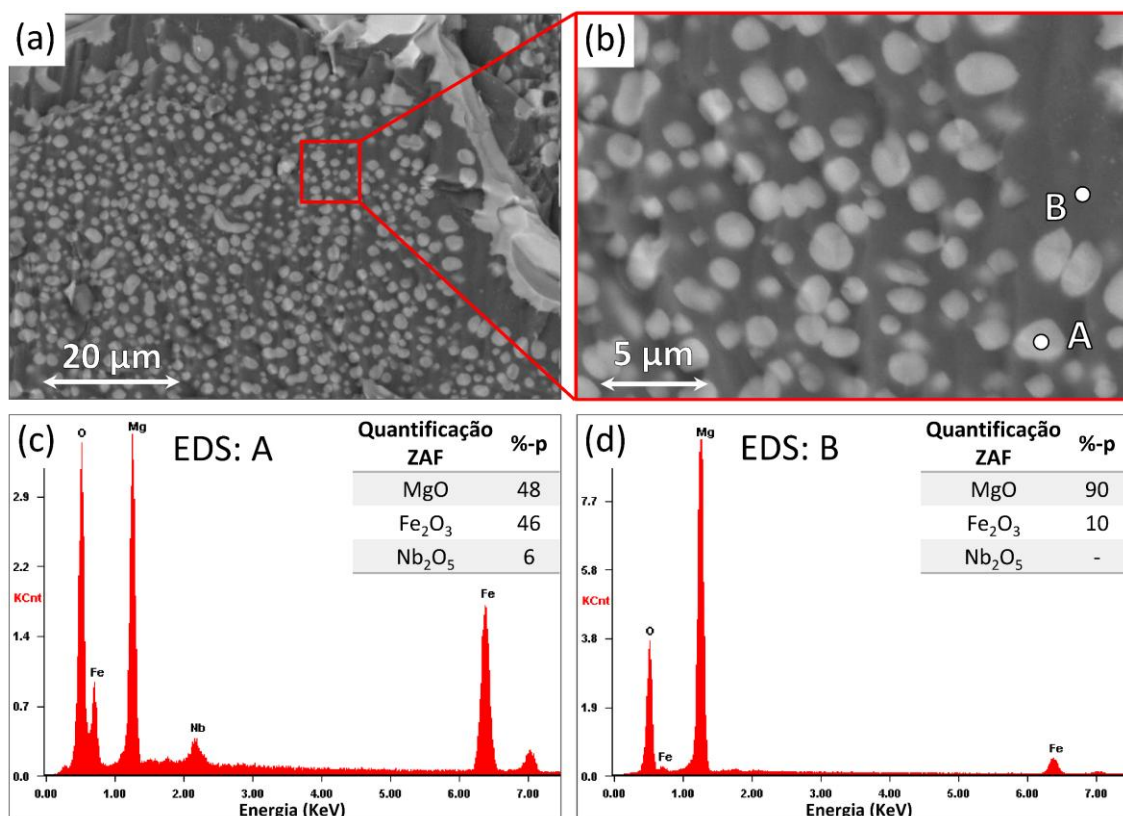


Figura 6.6: (a-b) microestrutura da Composição 1 com a incorporação de 3 %-p de Nb₂O₅ analisada por BSE e (c-d) perfil de EDS com quantificação ZAF de duas localidades, sendo A e B regiões de precipitado e matriz, respectivamente.

Portanto, encontrar a microestrutura otimizada para a aplicação como material refratário – na qual solicitações complexas são impostas – não é possível sem caracterizações macroscópicas complementares, como resistência à flexão e compressão, resistência ao choque térmico, energia de fratura, resistência à corrosão, etc. No entanto, a rota de eletrofusão em escala laboratorial impede a fabricação de amostras para tais testes devido à pequena escala de produção. Assim, a utilização de uma rota alternativa, como a sinterização, ou o estabelecimento de um parceiro industrial capaz de realizar a eletrofusão de maiores quantidades é essencial para a continuação da investigação destes sistemas. No próximo capítulo, esta primeira estratégia (rota de sinterização) será avaliada como alternativa à eletrofusão, caracterizando os impactos gerados por esta alteração no processamento. Adicionalmente, algumas propriedades mecânicas de interesse serão reportadas.

6.4 Conclusões

Com o objetivo de identificar os mecanismos que atuam na geração de precipitados de espinélio com morfologias e tamanhos distintos em composições alternativas aos agregados eletrofundidos de magnésia-cromo (AEMC), este capítulo reportou resultados de microcaracterização – como difração de raios-X gerados por luz síncrotron, microscopia eletrônica de varredura e difração de elétrons retroespalhados. Em todos os sistemas estudados, a matriz e os precipitados apresentaram orientações cristalográficas muito similares ao longo dos grãos, levando à formação de interfaces cubo-cubo devido à alta similaridade da célula unitária de ambas as fases (periclásio e espinélio).

Este efeito, por sua vez, resultou em que o *misfit* dos parâmetros da rede ditasse a magnitude das forças de coerência nas interfaces. Assim, valores absolutos de *misfit* mais elevados levaram a um aumento na energia interfacial entre as fases, favorecendo a formação de espinélios mais volumosos para minimizar a razão superfície-volume. Por outro lado, sistemas com valores de *misfit* menores promoveram a nucleação dos precipitados ao longo dos planos e direções de menor energia da fase primária (MgO), resultando na formação de redes tridimensionais contínuas de espinélio ao longo do agregado. No entanto, o tamanho dos precipitados nos agregados alternativos livres de cromo se mostrou altamente dependente de fatores cinéticos, que não foram abordados neste estudo.

Por fim, embora estas descobertas tenham sido obtidas para composições à base de MgO contendo espinélios nos sistemas apresentados na Tabela 5.1, a compreensão dos mecanismos descritos se mostra uma ferramenta valiosa para engenheirar a microestrutura de outras composições, como demonstrado pela alteração da morfologia dos precipitados da Composição 1 por meio da adição de uma pequena quantidade (3 %-p) de óxido de nióbio (Nb_2O_5).

CAPÍTULO 7 – AVALIAÇÃO DA ROTA DE SINTERIZAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE AGREGADOS ECO-AMIGÁVEIS E SUA POSTERIOR ANÁLISE DILATOMÉTRICA⁺

7.1 Introdução com síntese dos conceitos fundamentais

O cenário das cerâmicas refratárias vem se tornando cada vez mais complexo desde a década de 1990, quando a produção em larga escala começou a se associar à crescente demanda por produtos e processos ecologicamente corretos, impulsionando a indústria de refratários em direção à sustentabilidade [225]. Nesse contexto, ainda existem vários desafios a serem superados, como o uso do óxido de cromo, altamente tóxico caso haja a formação do íon Cr^{+6} durante a utilização ou descarte de refratários contendo esta matéria-prima [90,226]. Assim, o desenvolvimento de refratários sustentáveis, livres de cromo, que possam resistir às condições severas dos processos siderúrgicos, sem comprometer o desempenho, é de extrema importância.

No Capítulo 5, foram propostas quatro composições isentas de cromo com potencial para mimetizar a microestrutura de agregados de magnésia-cromo eletrofundidos (AEMC) [207]. Estas composições foram produzidas experimentalmente em um forno a arco elétrico em escala laboratorial, e sua microcaracterização (discutida e maior detalhe no Capítulo 6) destacou a formação da microestrutura desejada, composta por uma matriz de periclásio com precipitados de espinélio, embora tenham sido detectadas morfologias distintas de espinélio. Um olhar mais cuidadoso sobre este segundo aspecto evidenciou que a morfologia dos espinélios formados é resultado do desacordo (*misfit*) dos parâmetros de rede das fases que constituem a matriz e o precipitado, enquanto seu tamanho sofre influência de componentes cinéticas. Assim, mostrou-se que pequenos ajustes composicionais podem ser realizados de modo a engenheirar a microestrutura final.

Contudo, encontrar a microestrutura otimizada para a aplicação como refratário não é possível sem caracterizações macroscópicas complementares,

⁺ Baseado no texto publicado no *Journal of the American Ceramic Society* em Novembro de 2024 (<https://doi.org/10.1111/jace.20271>)



que demandam corpos de prova de dimensões significativas. Neste sentido, o forno a arco elétrico laboratorial permite apenas o processamento de pequenas amostras ($< 0,5$ g, ver imagem da amostra obtida na Figura 5.16), dificultando a realização de macro análises, como a variação dimensional em função da temperatura (dilatometria), que é uma propriedade fundamental para materiais refratários, influenciando diretamente o desempenho frente a choques térmicos e o projeto do revestimento refratário [227]. Uma alternativa para contornar esta limitação seria realizar, por meio de uma parceria industrial, a eletrofusão em escala piloto (geralmente centenas de quilogramas), o que, entretanto, implicaria em custos e tempo significativos, limitando o número de composições que poderiam ser avaliadas.

Com o objetivo de evitar tais restrições, possibilitando a produção rápida e acessível de diferentes composições em quantidade suficiente para avaliar suas características macroscópicas (especialmente o perfil dilatométrico), o presente capítulo avaliou a sinterização convencional como uma alternativa à rota de eletrofusão. Os impactos desta mudança de processamento sobre algumas propriedades físicas das amostras resultantes (e.g. porosidade, microestrutura e composição química), bem como os perfis dilatométricos obtidos, serão discutidos. Adicionalmente, com base nos resultados e apoiado por cálculos termodinâmicos, foi proposta e testada uma pequena modificação composicional como uma forma viável de ajustar o coeficiente de expansão térmica dos materiais (referido como TEC ou α).

Assim, embora a eletrofusão possa ser a rota industrial preferida para a produção de agregados devido à microestrutura mais densa obtida – retardando processos de infiltração e corrosão –, a avaliação das propriedades em escala macroscópica utilizando amostras sinterizadas oferece uma maneira viável de expandir o número de testes que podem ser realizados para encontrar composições otimizadas antes da produção em escala piloto.

7.2 Materiais e métodos

As composições avaliadas neste estudo foram baseadas naquelas previamente propostas no Capítulo 5 e publicadas em [4]. Agregados industriais de magnésia-cromo (FMCR 18-20, $d_{50} = 3$ mm, Liaoyang Chenglong Minerals, China) foram utilizados como referência, enquanto quatro composições livres de cromo, propostas com o auxílio de ferramentas computacionais, foram avaliadas como potenciais alternativas. As matérias-primas utilizadas e seus fornecedores estão listados na Tabela 5.1. Os pós indicados nesta tabela foram secos (110 °C) durante a noite, pesados em balança analítica (Ohaus TS400D, Mettler Toledo, EUA), homogeneizados a seco por 2 horas em moinho de bolas com meios de moagem de alumina, misturados com 1,5 %-p de água destilada e prensados uniaxialmente em barras (5 x 5 x 25 mm³) a 60 MPa. Vale ressaltar que, devido à falta de matérias-primas com diferentes granulometrias, os pós de cada composição foram moídos em moinho de alta energia (AMP1-M, Moeller, Alemanha) e peneirados abaixo de 45 µm (ISO 3310-1, Bertel, Brasil). Assim, a granulometria dos pós utilizados foi definida pelos processos de moagem e peneiramento, em vez de ser projetada para otimizar o empacotamento das partículas. A distribuição do tamanho de partículas e a densidade dos corpos prensados foram determinadas por análises de difração a laser (S3 Plus, Battersize, China) e testes de imersão (norma ASTM C20), respectivamente. Aqueles interessados podem encontrar estes resultados em [228].

Os compactos cerâmicos seguiram duas rotas de processamento distintas. Uma parte foi eletrofundida em equipamento de bancada (MAM-1, Edmund Bühler, Alemanha) sob atmosfera de argônio (> 99,998 %, White Martins, Brasil) e, posteriormente, recozida a 1500 °C por 5 h em forno elétrico convencional (Lindberg/Blue M, Thermo Fisher Scientific, EUA), conforme o procedimento descrito no Capítulo 5 [4]. Alternativamente, outra parte foi sinterizada no mesmo forno convencional mencionado acima, a 1600 °C por 5 h, com taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹. O sufixo "elec." ou "sint." foi atribuído às amostras, dependendo da sua rota de fabricação.

É importante destacar que as únicas amostras não processadas segundo os procedimentos descritos anteriormente foram as da composição de referência (AEMC-elec.), que foi produzida industrialmente. Embora sua formulação química seja conhecida (ver Tabela 5.2), processar uma composição similar no forno a arco elétrico de bancada provavelmente resultaria em desvios composicionais significativos, uma vez que este forno opera sob condições que favorecem a volatilização do cromo (ou seja, baixa pressão e temperaturas de até 3500 °C). Além disso, o AEMC comercial é produzido sob condições específicas, em que blocos de mais de uma tonelada são eletrofundidos e, em seguida, resfriados por períodos que podem exceder uma semana, resultando em taxas de resfriamento notavelmente baixas. Por essa razão, e considerando que o agregado comercial apresenta as propriedades desejadas, ele foi utilizado como referência para as amostras eletrofundidas (AEMC-elec.) e, após moagem e peneiramento abaixo de 45 µm, como matéria-prima para formular as amostras AEMC-sint.

Todas as composições, sejam eletrofundidas ou sinterizadas, tiveram sua composição química e mineralógica avaliadas por fluorescência de raios-X (análise realizada em triplicata no equipamento MagiX PRO operando a 3 kV, Malvern Panalytical, Reino Unido) e difração de raios-X (D8 Focus com radiação $\text{CuK}\alpha$, filtro de níquel, 40 mV, 2θ de 5° a 80°, passo de varredura de 0,01° e tempo de aquisição de 60 min, Bruker, Alemanha), respectivamente. Os padrões de difração obtidos foram refinados utilizando a técnica de Rietveld (software Topas, garantindo $R_{wp} < 10$, versão 4.2, Bruker, EUA) para calcular a quantidade de cada fase, seu parâmetro de rede e a densidade teórica. Esta última também foi usada para o cálculo indireto da porosidade total de cada amostra, comparando o valor da densidade teórica com a medida pelo método de imersão (princípio de Arquimedes, usando querosene como meio líquido, conforme a norma ASTM C20).

Além disso, a distribuição do tamanho dos poros abertos e a avaliação da microestrutura foram realizadas por porosimetria de intrusão de mercúrio (Poresizer 9320, seguindo a norma ASTM D4404, Micromeritics, EUA) e microscopia eletrônica de varredura (equipamento Mira operando em alto vácuo,

20 kV e 1 nA, Tescan, República Tcheca), respectivamente. Para este último, cada amostra foi embutida em resina epóxi de baixa viscosidade (OHR-22, Ohana Químicos, Brasil), lixada com papéis de carbo de silício (P320 a P1500 de acordo com a ISO 6344, Norton, Saint-Gobain, França) e polida com pastas de diamante de 15 μm até 0,25 μm (MetaDi Medium Concentration, Buehler, EUA). As superfícies resultantes foram recobertas com uma liga Au-Pd (Balzers SCD 004, Bal-Tec, Suíça) para evitar artefatos de imagem devido à baixa condutividade elétrica dos materiais analisados.

Barras (5 mm x 5 mm x 25 mm) das amostras sinterizadas (1600 °C / 5 h) foram avaliadas quanto ao comportamento dimensional linear até 1400 °C no equipamento DIL 402 C (Netzsch, Alemanha) sob ar sintético (80 %-v N₂ e 20 %-v O₂, Linde, Alemanha), com taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C.min⁻¹. O perfil calorimétrico diferencial (DSC) de amostras da Comp.1-sint. foi medido com o equipamento 404 F1 Pegasus (Netzsch, Alemanha) sob as mesmas condições. Além disso, o módulo de elasticidade das amostras sinterizadas desta composição foi determinado pelo método de pulso ultrassônico, conforme a norma ASTM C597 – 22 (IP-8, UltraTest, Alemanha), após ciclos térmicos subsequentes até 1400 °C (também sob ar sintético e taxa de aquecimento/resfriamento de 5 °C.min⁻¹). Finalmente, para possibilitar correlações entre o comportamento dilatométrico e as mudanças na microestrutura, a fração de fases esperada em condições de equilíbrio em diferentes temperaturas foi calculado para cada composição usando o software FactSage (FactSage 8.3, bancos de dados FToxid e FactPS, GTT, Alemanha).

7.3 Resultados e discussões

Inicialmente, possíveis variações na composição química resultantes dos diferentes métodos de processamento das amostras (eletrofusão ou sinterização) foram avaliadas por fluorescência de raios-X (Figura 7.1). A partir da análise destes resultados, conclui-se que não ocorreram mudanças químicas significativas entre as amostras eletrofundidas e as sinterizadas convencionalmente, o que era esperado devido à baixa pressão parcial de todos

os elementos utilizados nas composições avaliadas [229,230]. Para a composição de referência, na qual o material eletrofundido é comercial e as amostras sinterizadas foram obtidas a partir da moagem dos agregados eletrofundidos, observou-se uma redução de aproximadamente 3 %-p no teor de Cr_2O_3 nas amostras sinterizadas. Este comportamento é atribuído ao tratamento térmico adicional a que essa composição foi submetida (eletrofusão comercial seguida de sinterização convencional). Contudo, o resultado mais relevante destacado por essa análise foi que ambas as rotas de processamento são viáveis para a produção de corpos cerâmicos sem alterações significativas em suas composições químicas.

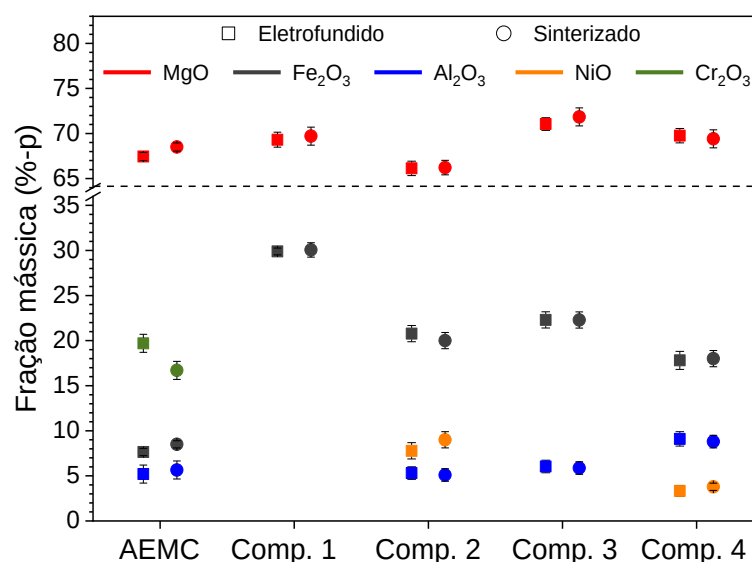


Figura 7.1: Composição química avaliada por FRX de amostras produzidas por eletrofusão ou sinterização convencional. Resultados obtidos em triplicata.

No entanto, como composições químicas semelhantes não garantem que as mesmas fases tenham sido formadas nas diferentes amostras, uma análise mineralógica quantitativa foi realizada por meio do refinamento de Rietveld dos padrões de difração de raios-X. A Figura 7.2 (a) apresenta os difratogramas obtidos e indexados, enquanto a Figura 7.2 (b) mostra a quantificação das fases. Foram observadas grandes semelhanças entre os resultados das duas técnicas de processamento, destacando que a sinterização a 1600 °C por 5 h foi eficaz em promover fases equivalentes às obtidas por eletrofusão e subsequente recozimento.

Além disso, nota-se que, para as Composições 1 a 4, o teor de espinélio nos espécimes sinterizados foi ligeiramente superior ao das amostras eletrofundidas, enquanto a tendência oposta foi observada para a AEMC. No primeiro caso, após a pesagem das matérias-primas, os pós foram eletrofundidos ou sinterizados. Assim, as altas temperaturas e baixas pressões durante a eletrofusão resultaram em maior volatilização de elementos formadores de espinélio, como Ni e Fe, levando a um teor de espinélio ligeiramente inferior nas amostras eletrofundidas. No segundo caso, as amostras sinterizadas de referência foram formuladas usando agregados eletrofundidos comerciais (AEMC-elec.) como matéria-prima, significando que a composição AEMC-sint. passou por dois tratamentos térmicos. Assim, durante a sinterização, ocorreu volatilização adicional dos elementos formadores de espinélio – principalmente cromo, como também destacado pela análise de XRF apresentada na Figura 7.1 –, levando a uma ligeira redução no teor de espinélio em comparação com as amostras AEMC-elec.

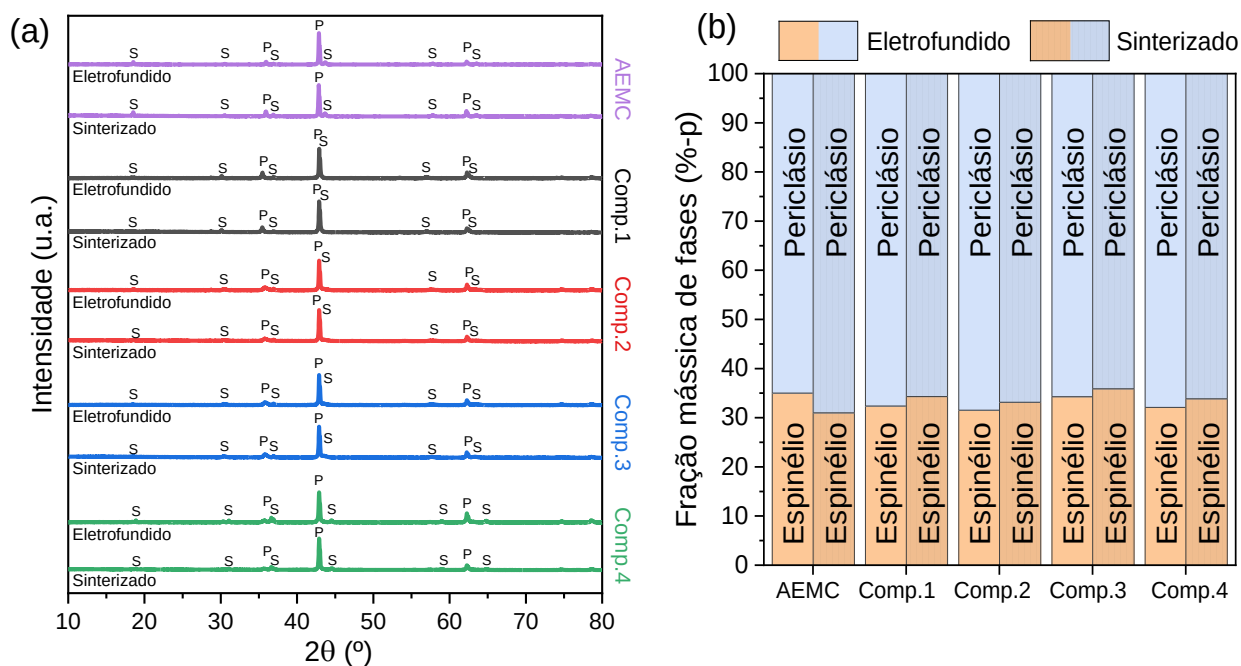


Figura 7.2: (a) Difrátogramas de DRX e (b) mineralogia quantitativa para as amostras eletrofundidas ou sinterizadas. O leitor deve consultar o Apêndice 11 para conferir a composição do espinélio e periclásio calculadas em cada sistemas.

Com os dados de DRX, também foram avaliados os parâmetros de rede, a densidade teórica (ρ) e o *misfit* dos parâmetros de rede (δ , conforme definido na Equação 6.1), que podem ser vistos na Tabela 7.1. Vale ressaltar que, apesar de resultados previamente reportados usando difração de raios-X baseada em fontes de luz síncrotron (ver Capítulo 6 e referência [231]) terem indicado a provável formação de espinélio secundário imiscível em algumas das formulações eletrofundidas (Comp. 2, 3 e 4), o mesmo comportamento não foi detectado nas análises usando o equipamento de raios-X de bancada. No entanto, os parâmetros de rede e os valores de *misfit* (δ) obtidos foram equivalentes a estes previamente reportados [231], sugerindo que a ausência de detecção de espinélios secundários provavelmente está relacionada à menor resolução e precisão do equipamento de bancada utilizado neste trabalho em comparação com o equipamento de luz síncrotron.

Tabela 7.1: Parâmetros de rede (Å) e densidade teórica (g.cm⁻³) do periclásio e espinélio em diferentes amostras, e o *misfit* dos parâmetros de rede (%), todos calculados pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas de DRX.

		Eletrofundido					Sinterizado				
		AEMC	Comp.1	Comp.2	Comp.3	Comp.4	AEMC	Comp.1	Comp.2	Comp.3	Comp.4
Periclásio	Parâmetro de rede (Å)	4,211	4,216	4,207	4,213	4,214	4,208	4,221	4,201	4,212	4,220
	Densidade (g.cm ⁻³)	3,67	3,66	3,68	3,67	3,66	3,68	3,64	3,70	3,67	3,65
Espinélio	Parâmetro de rede (Å)	8,275	8,403	8,285	8,282	8,256	8,268	8,413	8,273	8,284	8,264
	Densidade (g.cm ⁻³)	4,51	4,56	4,70	4,72	4,77	4,56	4,54	4,72	4,69	4,74
Misfit (%)		-1,75	-0,34	-1,53	-1,71	-2,04	-1,74	-0,34	-1,54	-1,66	-2,09

Apesar da equivalência química e mineralógica entre as amostras produzidas por ambas as rotas – conforme atestado pelo FRX e DRX, respectivamente –, são esperadas mudanças microestruturais significativas entre as amostras produzidas por eletrofusão ou sinterização, pois o processo de densificação ocorre por mecanismos distintos. As amostras eletrofundidas foram formadas a partir da solidificação de um líquido, enquanto os corpos

sinterizados em fornos convencionais foram densificados por difusão iônica no estado sólido, cuja força motriz é a redução da energia livre do sistema resultante da minimização das energias de interface [232]. Além disso, a morfologia dos precipitados de espinélio também pode ser afetada pelas diferentes histórias térmicas das amostras. Assim, a microestrutura das amostras produzidas por ambas as rotas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, e algumas das imagens obtidas são apresentadas na Figura 7.3.

Apesar do distinto histórico térmico, a forma e o tamanho dos precipitados foram pouco afetados pela rota de processamento, tendo sido semelhantes para as amostras da mesma composição. No entanto, as diferentes morfologias dos espinélios formados nas diferentes composições se destaca. Como já mencionado nos capítulos anteriores, as amostras de AEMC apresentaram precipitados de espinélio de maior diâmetro ($\sim 15 \mu\text{m}$), enquanto as Composições 2 a 4 exibiram precipitados de menor tamanho (entre $2 \mu\text{m}$ e $5 \mu\text{m}$) e na Composição 1 os precipitados se formaram em geometria oblonga (formando uma rede tridimensional).

Os mecanismos que atuam na formação de tais geometrias e tamanhos distintos de precipitados foram discutidos no Capítulo 6. Resumidamente, quanto maior o *misfit* dos parâmetros de rede – ou seja, quanto maior a diferença entre as fases de precipitado e matriz –, maior a energia livre da interface entre elas, favorecendo a formação de interfaces incoerentes, que levam à maior tendência de geração de precipitados mais grosseiros. No entanto, o fator cinético não é desprezível, explicando o tamanho maior dos precipitados observados na amostra de referência, que foi eletrofundida sob condições industriais em que a etapa de resfriamento pode levar até 10 dias. Já no caso da Comp.1, o pequeno *misfit* dos parâmetros de rede permite que os precipitados de espinélio nucleiem e cresçam nos planos e direções de menor energia do MgO, formando uma rede tridimensional [231]. Portanto, comparando as amostras eletrofundidas e sinterizadas de cada composição, esses mesmos efeitos de morfologia foram detectados independentemente do método de consolidação.

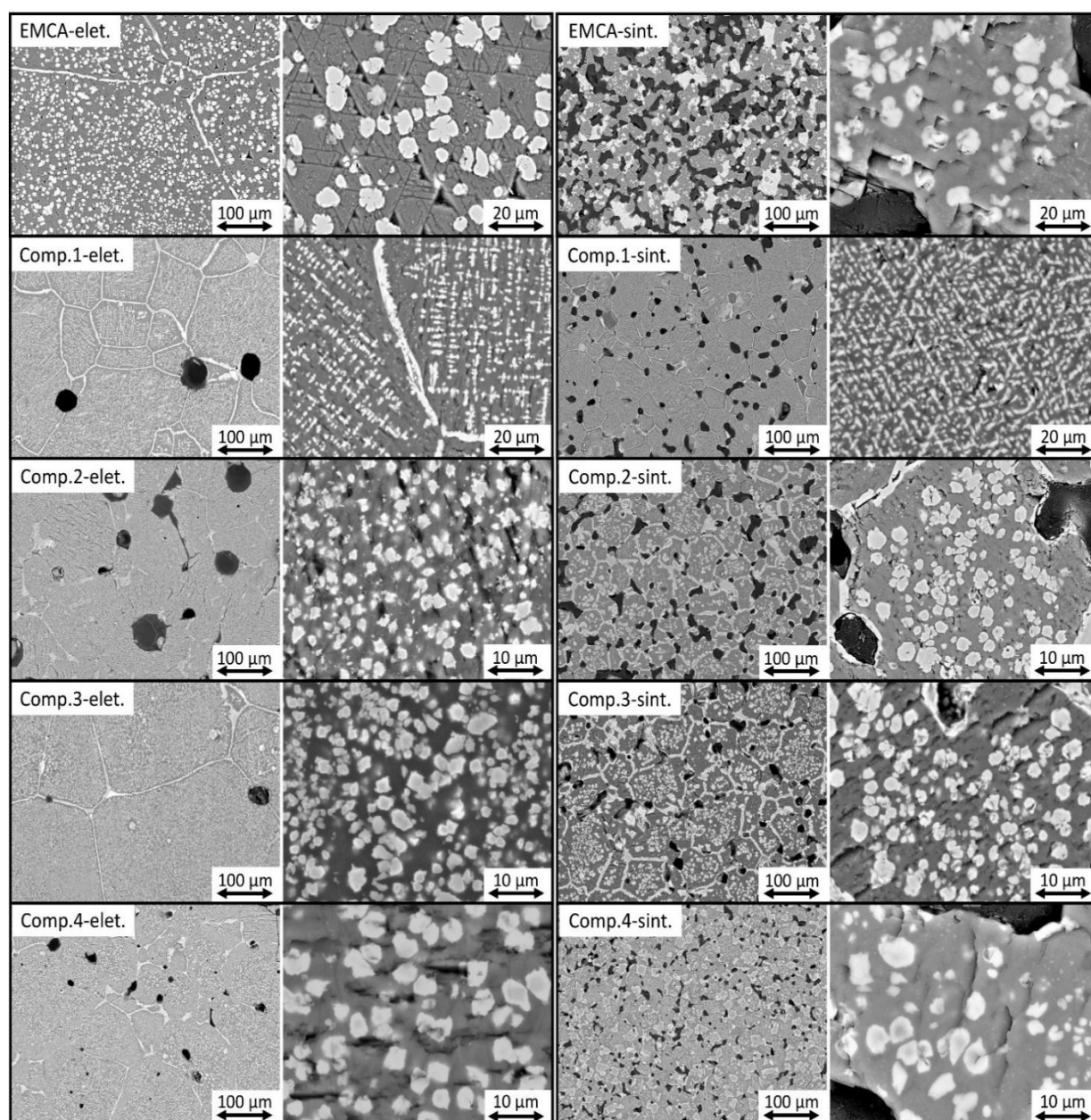


Figura 7.3: Imagens de elétrons retroespalhados de amostras eletrofundidas ou sinterizadas em diferentes ampliações. A fase de matriz é composta por periclásio, enquanto os precipitados mais brilhantes são feitos de espinélio.

Embora a composição química, o parâmetro de rede e a morfologia das fases formadas tenham sido muito semelhantes entre as amostras eletrofundidas ou sinterizadas da mesma composição, o grau de densificação – evidenciado pelo volume de poros na microestrutura – se destacou. Para avaliar quantitativamente este parâmetro, a porosidade (aberta e fechada) das amostras foi medida, como mostrado na Figura 7.4.

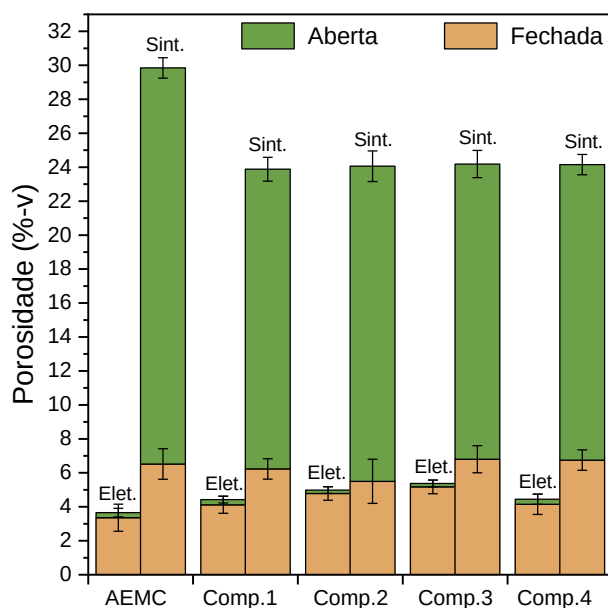


Figura 7.4: Porosidade aberta e fechada das amostras eletrofundidas ou sinterizadas a 1600 °C por 5 h.

As amostras eletrofundidas apresentaram menor porosidade total (entre 3 %-v e 5 %-v), composta principalmente por poros fechados, resultantes de gases aprisionados ou defeitos de solidificação induzidos pelas altas taxas de resfriamento usadas no forno a arco elétrico laboratorial. Em contrapartida, os corpos sinterizados apresentaram porosidade significativamente maior (> 20 %-v), da qual cerca de 75 % se constituem de poros abertos. Além disso, observou-se que as amostras de AEMC-sint. apresentaram maior volume de poros que as outras composições sinterizadas (30 %-v ante ~ 23 %-v, respectivamente). Este comportamento é atribuído à dificuldade de sinterizar composições contendo cromo, o que advém de sua alta refratariedade e do fato de terem sido previamente eletrofundidas [84]. Vale ressaltar que os refratários tradicionais baseados em agregados de magnésia-cromo eletrofundidos geralmente são queimados próximo a 1800 °C para uma adequada consolidação [86,89].

Para possibilitar uma análise mais detalhada dos poros presentes nesses materiais, todas as amostras tiveram sua distribuição de tamanho de poros abertos caracterizada por meio de porosimetria por intrusão de mercúrio. Os valores de tamanho para os quais 10 %-v (d_{10}), 50 %-v (d_{50}) e 90 %-v (d_{90}) dos poros medidos estão abaixo podem ser vistos na Tabela 7.2, que traz dados para

as composições sinterizadas. Nas amostras eletrofundidas, porém, nenhuma penetração de mercúrio foi detectada. Tal falta de intrusão de mercúrio pode ocorrer por duas situações: (i) os poros nas amostras eletrofundidas estão abaixo de $0,05\ \mu\text{m}$ – visto que poros menores que este tamanho exigiriam pressões de intrusão de mercúrio mais altas do que as usadas neste estudo ($\sim 35\ \text{MPa}$) –, ou (ii) não há volume significativo de poros abertos a serem ocupados. O segundo cenário é mais provável no caso das amostras eletrofundidas, o que é corroborado pelas análises discutidas anteriormente (ver Figura 7.2, Figura 7.3). Quanto ao tamanho dos poros abertos nas amostras sinterizadas, novamente foi observada boa concordância entre os valores apresentados pelas composições 1 a 4 (cujo d_{50} variou entre $3,1\ \mu\text{m}$ e $4,2\ \mu\text{m}$), enquanto a AEMC-sint. apresentou poros mais grosseiros ($d_{50} = 8,4\ \mu\text{m}$) devido a sua maior dificuldade em densificar.

Tabela 7.2: Tamanho dos poros abertos das composições sinterizadas. Os valores d_{10} , d_{50} e d_{90} referem-se ao tamanho abaixo do qual estão 10 %-v, 50 %-v e 90 %-v dos poros, respectivamente.

	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
AEMC – sint.	4,2	8,4	27,8
Comp.1 – sint.	1,3	3,6	13,8
Comp.2 – sint.	2,1	4,2	14,8
Comp.3 – sint.	1,7	3,8	14,3
Comp.4 – sint.	1,1	3,1	12,4

Portanto, os dados apresentados na Figura 7.4 e na Tabela 7.2 indicaram que tanto a porosidade total quanto a distribuição do tamanho dos poros abertos são fortemente influenciadas pelo método de processamento, mas menos afetadas pelas composições. Exceto pelas amostras de AEMC-sint., que requerem mais energia para serem eficientemente sinterizada [84], houve pouca variação na porosidade e no tamanho dos poros abertos das diferentes composições produzidas pela mesma rota. Este resultado atesta a reprodutibilidade do processamento e a semelhança no comportamento de sinterização das distintas composições propostas. Estratégias possíveis para mitigar a falta de densificação em amostras sinterizadas envolveriam a redução

do tamanho das partículas dos pós cerâmicos usados na sua produção – aumentando assim a força motriz para a eliminação de poros durante a queima [232] – ou a mudança da técnica de sinterização – usando, por exemplo, prensagem isostática a quente.

No entanto, no primeiro caso, a dificuldade de dispersar pós finos e os riscos ocupacionais associados ao seu uso aumentariam. Já no segundo, a produção se tornaria mais cara e inviável para aplicação na escala exigida para os materiais refratários comerciais. Assim, para continuar trabalhando com sistemas mais próximos da aplicação industrial, optou-se por manter o processamento das composições usando matérias-primas convencionais e sinterização sem pressão. Contudo, as interpretações das propriedades avaliadas para as amostras sinterizadas devem considerar essas diferenças em seu volume e tamanho de poros.

Tendo em vista que a sinterização convencional se mostrou viável para obter amostras com quantidade e morfologia de fases semelhantes às observadas em suas contrapartes eletrofundidas, seu perfil dilatométrico foi avaliado até 1400 °C em atmosfera oxidante e sempre com uma taxa de aquecimento/resfriamento de 5 °C.min⁻¹, conforme mostrado na Figura 7.5 (a-e). Embora o efeito da porosidade nas mudanças dimensionais de corpos cerâmicos ainda seja debatido na literatura [233,234], os valores obtidos para as diferentes amostras podem ser comparados, já que a porosidade total das amostras é próxima. Além disso, para uma melhor compreensão dos fenômenos que ocorrem em alta temperatura, sua derivada (coeficiente de expansão térmica linear diferencial, α) e o teor de fases em função da temperatura (método CALPHAD) foram calculados, conforme ilustrado na Figura 7.5 (f-j) e na Figura 7.5 (k-o), respectivamente. Vale destacar que o α representado em todos os gráficos refere-se ao coeficiente físico de expansão térmica linear – a taxa de variação instantânea (expansão ou contração) em cada temperatura – e não ao coeficiente de expansão de engenharia – a média da variação das dimensões em uma faixa de temperatura específica.

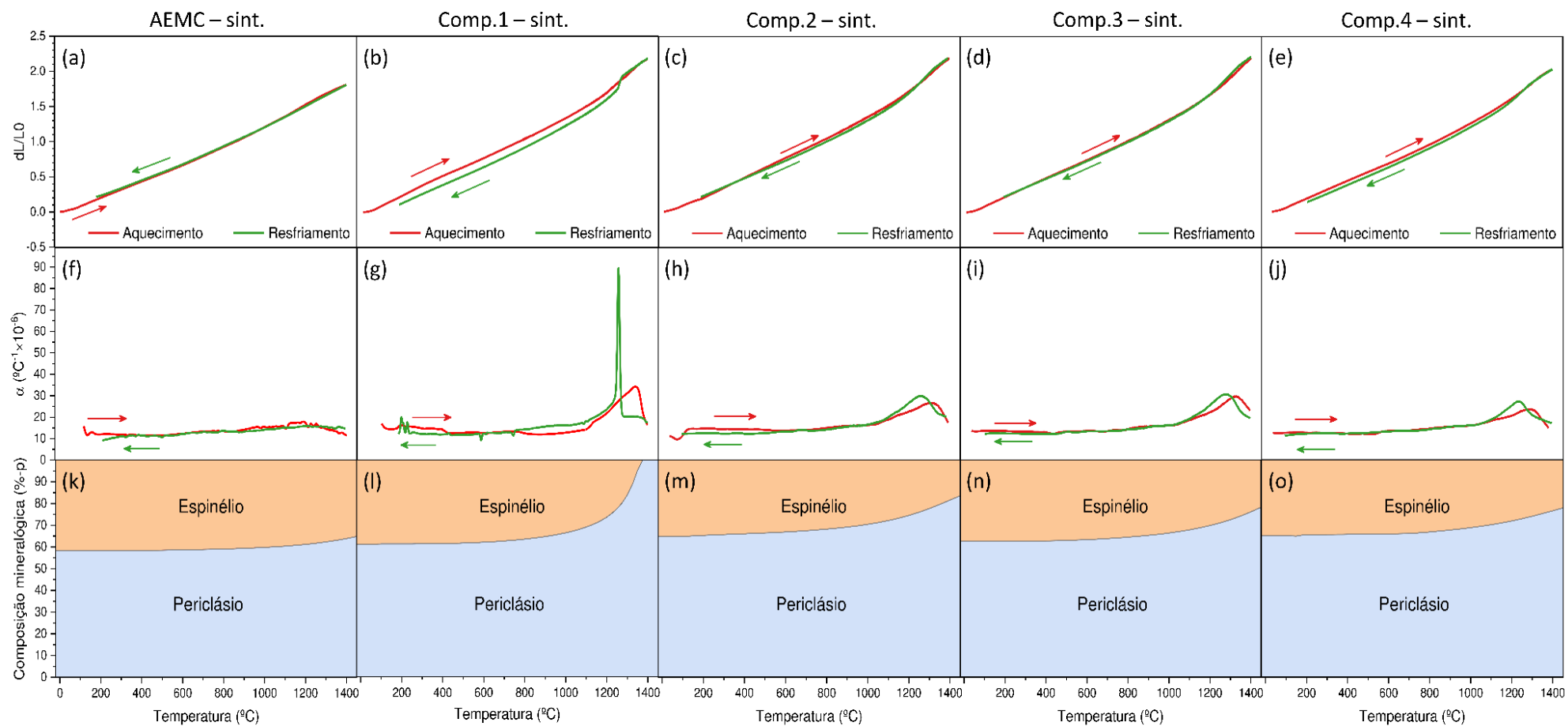


Figura 7.5: (a-e) Variação linear dimensional e (f-j) coeficiente de expansão térmica linear avaliados da temperatura ambiente até 1400 °C sob ar sintético e com taxas de aquecimento/resfriamento de 5 °C min⁻¹. As fases em equilíbrio na mesma faixa de temperatura (k-l) foram calculadas usando termodinâmica computacional (método CALPHAD, software FactSage 8.3).

Inicialmente, ao analisar os resultados obtidos para a amostra de referência (AEMC-sint.), não foram detectadas mudanças significativas no coeficiente de expansão térmica linear (α) desde a temperatura ambiente até 1400 °C, mantendo-se valor próximo a $15 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ em toda essa faixa de temperatura. Tal comportamento monotônico era esperado porque não são previstas mudanças significativas no perfil de fases até 1400 °C. Em contraste, todas as outras composições sinterizadas exibiram mudanças não monotônicas em seu valor de α em temperaturas acima de 1200 °C, sendo a Comp.1-sint. o caso mais notável, pois seu valor de α atingiu um pico de $90 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ durante o resfriamento. A comparação entre o perfil dilatométrico e a composição mineralógica calculada por termodinâmica computacional indicou que estas variações de α estão associadas à dissolução/precipitação de espinélio na fase periclásio.

As densidades teóricas de ambas as fases (ver Tabela 7.1) corroboram esta conclusão, já que a dissolução de espinélio no periclásio durante o aquecimento resultará em uma diminuição da densidade do sistema (aumento do volume específico) e, conseqüentemente, sua precipitação durante o resfriamento gerará um aumento da densidade (redução do volume específico). Vale ressaltar, no entanto, que essa interpretação seria mais precisa se os difratogramas de DRX fossem coletados *in-situ* (em temperaturas próximas às transformações de fase), o que não foi o caso neste trabalho. Tais medições sob condições não-ambientais estão sendo realizadas em parceria com a TU Bergakademie Freiberg (Alemanha) e serão reportadas no futuro.

Além disso, a taxa de mudanças no valor de α durante o aquecimento ou resfriamento também chama atenção. Para todas as composições analisadas, menos a Comp.1-sint., o aumento de α durante o aquecimento aparece como um pico alargado, indicando a cinética lenta da dissolução do espinélio. Durante o resfriamento, a mesma mudança gradual em α (deslocada para temperaturas mais baixas) foi detectada. Tal comportamento, contudo, não foi visto na Comp.1-sint., na qual a contração ocorreu rapidamente, gerando um pico estreito de α . Considerando que (i) essa composição apresenta a maior similaridade nos parâmetros de rede entre espinélio e periclásio, dando origem a interfaces

coerentes [207,231]; (ii) o espinélio precipita neste sistema formando uma rede tridimensional, reduzindo o caminho de difusão necessário para que íons migrem de uma fase para outra [231]; e (iii) a faixa de temperatura estreita para a exsolução do espinélio [~ 150 °C, conforme Figura 7.5 (l)]; a precipitação do espinélio na Comp.1-sint. ocorre em uma taxa elevada, levando ao alto valor de α observado próximo a 1200 °C durante o resfriamento.

Considerando o interesse tecnológico na Comp.1, que mostra uma rede tridimensional de espinélio (como discutido profundamente no Capítulo 6) que poderia potencialmente melhorar suas propriedades mecânicas – e.g. energia de fratura –, foram realizadas caracterizações adicionais para entender seu comportamento dilatométrico distinto. Neste contexto, o cálculo termodinâmico também apontou que o processo de dissolução do espinélio é uma reação endotérmica, enquanto sua precipitação é exotérmica. Assim, o perfil calorimétrico diferencial (DSC) de amostras da Comp.1-sint. foi avaliado até 1400 °C, como mostrado na Figura 7.6 (a).

Em linha com as medições dilatométricas, a DSC atestou a menor cinética de solubilização do espinélio durante o aquecimento e sua rápida precipitação durante o resfriamento. A temperatura do pico exotérmico (1242 °C) coincide com a vista na curva de α (1256 °C) mostrada na Figura 7.5 (g). Além disso, a entalpia relacionada à precipitação do espinélio (integral abaixo do pico) foi calculada como 10,9 J.g⁻¹, o que se alinha com o valor previsto pelo cálculo termodinâmico (12,7 J.g⁻¹). Portanto, a análise de DSC confirmou que os perfis dilatométricos discutidos anteriormente resultam da dissolução/precipitação do espinélio. Como consequência, a variação linear dimensional observada deve ser reversível com a temperatura. Para avaliar tal hipótese, a Comp.1-sint. foi ciclada termicamente até 1400 °C cinco vezes e seu coeficiente de expansão térmica durante este procedimento pode ser visto na Figura 7.6 (b).

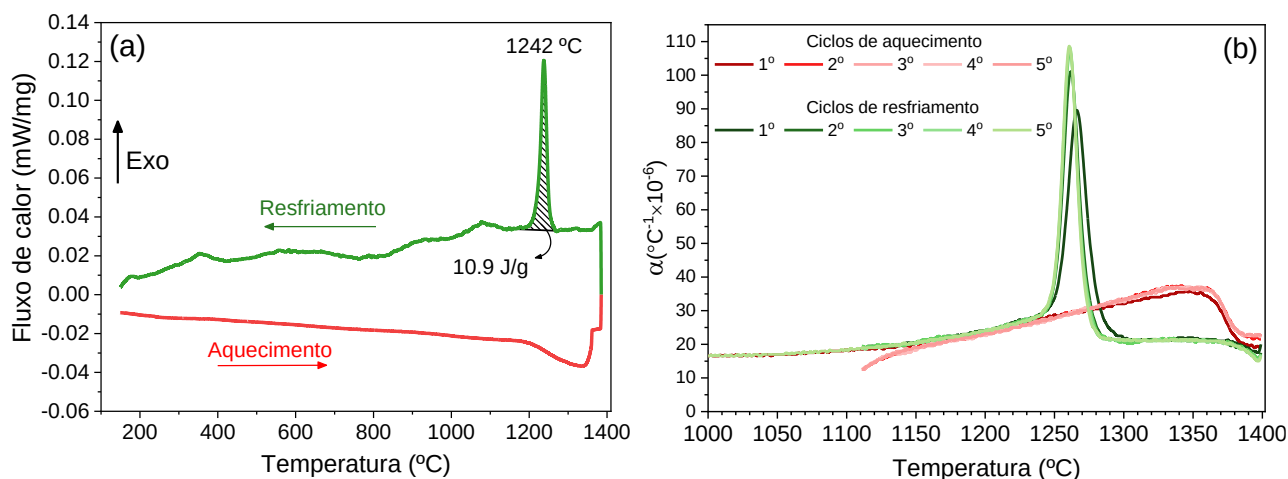


Figura 7.6: (a) Calorimetria diferencial de varredura e (b) coeficiente de expansão térmica linear até 1400 °C sob ar sintético e taxas de aquecimento/resfriamento de 5 °C.min⁻¹.

Apesar de pequenas variações nos picos de α durante os dois primeiros ciclos de resfriamento (provavelmente devido ao histórico térmico da amostra), seu comportamento foi reversível e altamente reprodutível, atestando a hipótese de que decorre das mudanças mineralógicas previamente discutidas. No entanto, os altos valores de α detectados durante o resfriamento da Comp.1-sint. poderiam levantar preocupações sobre seu efeito negativo no desempenho à resistência ao dano por choque térmico de materiais produzidos com essa formulação. Isto porque tal comportamento induziria a maiores tensões de tração na superfície do material para a mesma variação de temperatura (ΔT) durante o resfriamento, aumentando a probabilidade de nucleação e crescimento de trincas [70]. Contudo, como esse comportamento não-linear de α ocorre em elevadas temperaturas (~ 1250 °C), nas quais o periclásio (a matriz) apresenta maior capacidade de acomodar tensões sem fraturar, este pico de α não deve resultar em perdas apreciáveis nas propriedades mecânicas dos agregados. Visando elucidar esta tendência, o módulo de elasticidade de 4 amostras Comp.1-sint. foi sequencialmente avaliado após cinco ciclos térmicos a 1400 °C (aquecimento e resfriamento a 5 °C.min⁻¹) e os valores obtidos podem ser vistos na Figura 7.7. As pequenas variações no módulo de elasticidade corroboram as discussões anteriores.

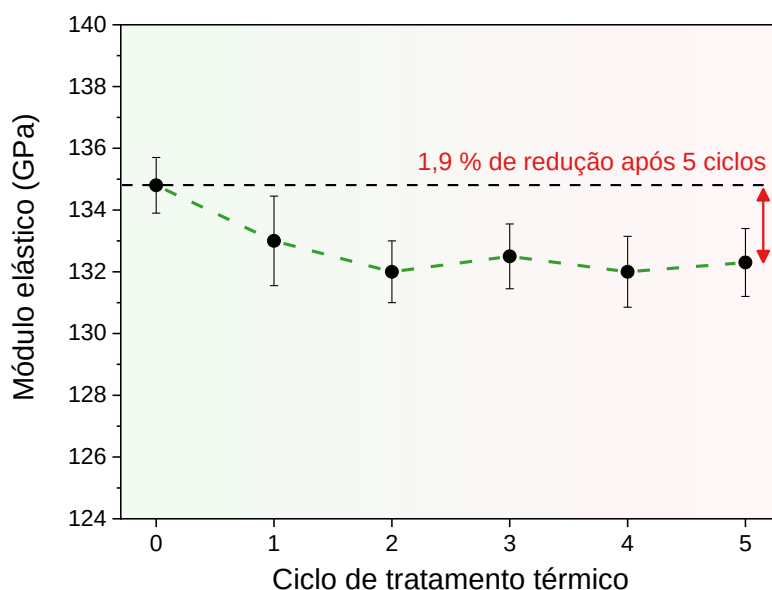


Figura 7.7: Módulo elástico da Comp.1-sint. após ciclos térmicos subsequentes até 1400 °C sob ar sintético e taxas de aquecimento/resfriamento de 5 °C.min⁻¹.

Embora o pico de α discutido anteriormente não tenha afetado o módulo de elasticidade das amostras da Comp.1-sint. após tratamentos subsequentes a 1400 °C, a mudança abrupta nas dimensões do material devido à dissolução/precipitação de espinélio – como destacado na Figura 7.5 (b) – impõe um desafio para o projeto de revestimentos refratários. Assim, uma abordagem promissora para evitar este comportamento é ajustar o perfil de precipitação do espinélio, de modo que esta reação ocorra em temperaturas mais elevadas do que aquelas projetadas para o uso do material. Isto pode, em tese, ser realizado por meio de pequenas mudanças composicionais no material. Portanto, foram realizadas análises termodinâmicas para identificar aditivos que pudessem ser incorporados à Comp.1-sint., elevando a temperatura de dissolução/precipitação do espinélio. Diversos óxidos foram avaliados, e a Figura 7.8 apresenta a distribuição de fases calculada entre 1000 °C e 2000 °C quando até 5 %-mol de (a) Cr₂O₃, (b) ZnO ou (c) TiO₂ foram adicionados à Composição 1.

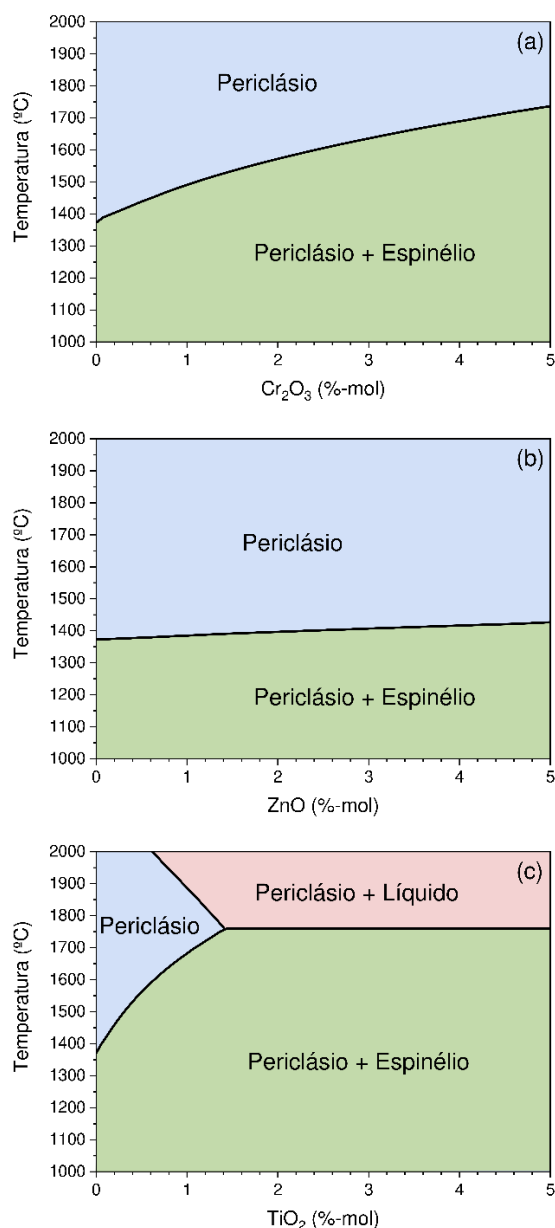


Figura 7.8: Mapa de fases entre 1000 °C e 2000 °C quando até 5 %-mol de (a) Cr_2O_3 , (b) ZnO ou (c) TiO_2 são adicionados à Comp.1. Todos os cálculos foram realizados por termodinâmica computacional (software FactSage 8.3).

Analisando os resultados, a adição de Cr_2O_3 se mostrou eficiente, pois pequenas quantidades deste óxido (até 5 %-mol) resultaram no aumento da temperatura de precipitação do espinélio de 1370 °C para valores acima de 1700 °C, sem reduzir a refratariedade do sistema (antecipação da formação de líquido). No entanto, o principal objetivo do desenvolvimento e estudo das composições alternativas (Comp.1 a 4) é mitigar os impactos ambientais relacionados ao uso de cromo [90]. Portanto, a reintrodução deste elemento

não é uma opção viável. Embora atóxico, até 5 %-mol de ZnO foi ineficaz para os propósitos almejados, levando apenas a um leve aumento na temperatura de precipitação do espinélio. Além disso, a alta tendência de volatilização do ZnO é outra questão que requereria especial atenção caso se optasse por sua utilização [151,208,235,236].

Por outro lado, o óxido de titânio (TiO₂) conseguiu reunir ambas as características: menor toxicidade (nos Estados Unidos, a legislação estabelece o limite permissível de exposição ao TiO₂ no ar em 15 mg.m⁻³, enquanto para os óxidos de cromo esse limite é de apenas 0,5 mg.m⁻³ [237]) e eficiência em aumentar a temperatura de precipitação do espinélio. Vale destacar, no entanto, que sua adição também diminuiu a temperatura *solidus*, implicando em perdas de refratariedade. Adições de TiO₂ superiores a 1,3 %-mol induziram a formação de fase líquida a ~ 1750 °C, comparado a 2200 °C para a Composição 1 sem aditivos.

No entanto, mesmo na maior quantidade de TiO₂ considerada (5 %-mol), a formação de líquido permaneceu acima de 1700 °C, uma temperatura acima das comumente utilizadas em processos industriais. Portanto, adicionar este óxido em quantidades controladas se mostra uma opção viável para formular matérias-primas visando a aplicação industrial em siderurgia. Para avaliar experimentalmente o efeito do óxido de titânio no aumento da temperatura de dissolução/precipitação do espinélio, suprimindo mudanças dimensionais significativas, 2 %-mol (equivalente a 1,04 %-p) de TiO₂ (Rutilo PA, Sigma Aldrich, EUA) foi adicionado à Comp.1 sinterizada. Os perfis dilatométricos e de fases da formulação resultante são apresentados na Figura 7.9 (a-b) e (c), respectivamente.

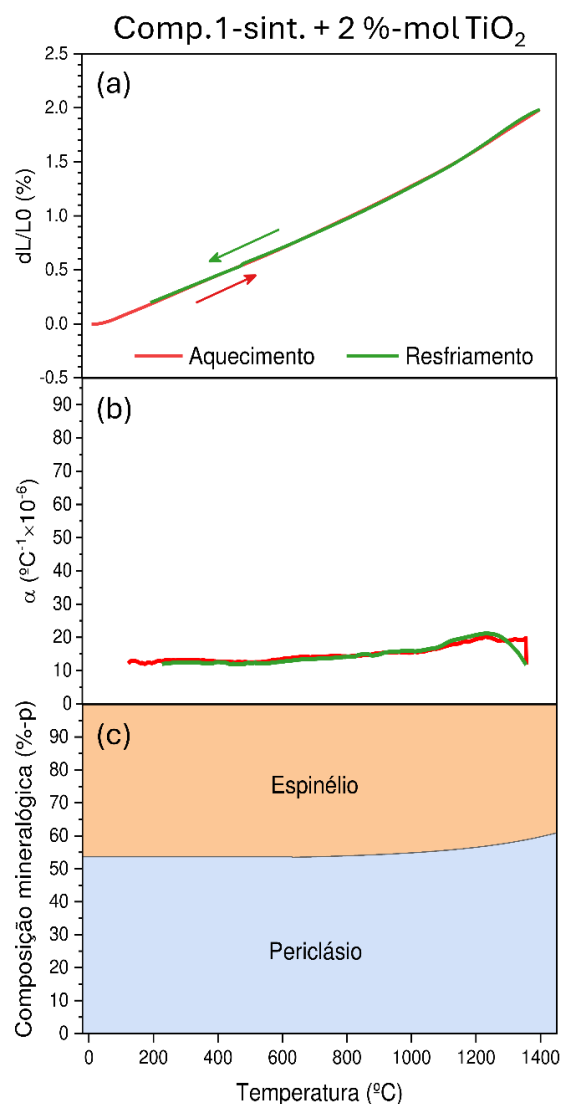


Figura 7.9: (a) Variação linear dimensional, (b) coeficiente de expansão térmica e (c) fração de fases em condições de equilíbrio da Comp.1-sint. dopada com 2 %-mol de TiO₂. As mesmas condições descritas anteriormente foram utilizadas nestas análises.

Como esperado, o deslocamento da temperatura de dissolução/precipitação do espinélio para valores mais elevados inibiu o pico de α observado durante o resfriamento da Comp.1-sint. sem aditivos (descrito anteriormente na Figura 7.5). Consequentemente, a composição dopada com TiO₂ apresentou menores mudanças dimensionais tanto no aquecimento quanto no resfriamento, destacando o potencial do uso de ferramentas computacionais para ajustar o comportamento dilatométrico das composições.

No entanto, embora o estudo de amostras sinterizadas tenha proporcionado uma compreensão mais profunda do comportamento dilatométrico das composições de referência (AEMC) e aquelas livres de cromo (Comp. 1 a 4), outras propriedades são importantes para a seleção de composições adequadas para o uso em cerâmicas refratárias, como é o caso da condutividade térmica (avaliada no próximo capítulo). Ademais, é importante ressaltar que o uso da rota de eletrofusão não deve ser completamente descartado, visto que outras propriedades-chave (e.g. resistência ao desgaste e à corrosão) podem se beneficiar da menor porosidade e maior tamanho de grão promovido por esta rota.

7.4 Conclusões

O presente estudo avaliou a viabilidade de produzir composições atóxicas inspiradas no AEMC, utilizando sinterização convencional (1600 °C por 5 h) como uma alternativa à eletrofusão de bancada (> 3000 °C) seguida de recozimento. Esta abordagem teve como objetivo possibilitar caracterizações em maior escala, superando a limitação de tamanho das amostras obtidas pela eletrofusão em laboratório. Ambas as técnicas resultam em amostras de composição química, mineralogia e morfologia de precipitados semelhantes. No entanto, aquelas sinterizadas apresentaram maior porosidade do que as eletrofundidas, o que era esperado e atribuído aos diferentes mecanismos de consolidação do material. Os poros nas amostras eletrofundidas foram gerados, principalmente, por defeitos de solidificação, originando estruturas fechadas, enquanto os corpos sinterizados exibiram porosidade resultante da densificação incompleta, levando a poros predominantemente abertos.

Apesar destas diferenças, a similaridade de alguns parâmetros microestruturais chave (como fases formadas e suas morfologias) permitiu o uso da sinterização convencional para produzir corpos maiores para medições dilatométricas. As análises dilatométricas, associadas a cálculos termodinâmicos, apontaram uma correlação clara entre a solução/precipitação de espinélio e maiores valores de expansão térmica linear (α). Esse comportamento foi atribuído

à maior densidade do espinélio em comparação com a periclásio. Assim, a dissolução do espinélio durante o aquecimento levou a um aumento nas dimensões das amostras, enquanto sua reprecipitação durante o resfriamento resultou em contração. Tal fenômeno foi particularmente destacado para a Comp.1-sint., na qual o coeficiente de expansão térmica apresentou um pico elevado ($\sim 90 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) durante a etapa de resfriamento, atribuído à maior quantidade e cinética de precipitação do espinélio neste sistema.

Embora cientificamente interessante, esta mudança dimensional abrupta durante o resfriamento representa um desafio para o projeto de revestimentos refratários. Dessa forma, a termodinâmica computacional foi utilizada para identificar aditivos que pudessem elevar tal temperatura de transição. Nesse sentido, o rutilo (TiO_2) se mostrou efetivo em deslocar a temperatura de transição do espinélio na Comp.1-sint. de $\sim 1370 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para $> 1750 \text{ }^{\circ}\text{C}$, suprimindo o comportamento dilatométrico anômalo. Assim, o principal resultado desta abordagem é destacar a capacidade de utilizar ferramentas computacionais para ajustar o comportamento dilatométrico de diferentes composições, permitindo o controle das variações dimensionais a depender da aplicação pretendida. No entanto, outras propriedades imprescindíveis para a utilização destes novos agregados como matérias-primas refratárias precisam ser avaliadas, como é o caso da condutividade térmica em altas temperaturas, que será abordada no próximo capítulo.

Por fim, deve-se ter em mente que a rota de eletrofusão não pode ser desconsiderada, visto que ela permite a obtenção de agregados com menor porosidade e o maior tamanho de cristal, potencialmente resultando em superior resistência à corrosão e ao desgaste. Portanto, integrar os insights obtidos com a avaliação de materiais sinterizados com a produção piloto de agregados eletrofundidos pode ser uma estratégia promissora para desenvolver novas matérias-primas refratárias que melhor atendam aos requisitos ecológicos sem comprometer o desempenho e o custo.

CAPÍTULO 8 – AVALIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA EM ALTA TEMPERATURA DE AGREGADOS ECO-AMIGÁVEIS SINTERIZADOS⁺

8.1 Introdução com síntese dos conceitos fundamentais

A condutividade térmica de cerâmicas refratárias é um parâmetro crítico em aplicações a altas temperaturas, pois afeta diretamente a eficiência energética de indústrias energointensivas, como a siderurgia e a produção de cimento [238]. Em temperaturas elevadas, materiais com alta condutividade térmica podem induzir perdas significativas de calor, reduzindo a eficiência geral dos processos [239]. Assim, minimizar estas perdas energéticas é essencial para diminuir o consumo de combustível e os custos operacionais das indústrias, reduzindo seus impactos ambientais [235]. Contudo, muitas das propriedades desejadas em um material refratário são mutuamente excludentes, como baixa da condutividade térmica e elevado módulo de elasticidade [240]. Assim, a busca por sistemas refratários que consigam alcançar um compromisso adequado entre tais propriedades-chave é uma demanda constante nas indústrias que operam processos em alta temperatura. Neste contexto, como visto na Capítulo 5, cerâmicas de composição complexa (CCCs) podem apresentar desempenho muito superior ao alcançado por materiais tradicionais [25,241,242].

Em busca de operações mais ecologicamente corretas, outra preocupação crescente é a dependência de refratários à base de cromo [151]. Estes materiais são amplamente utilizados na indústria devido ao seu alto desempenho sob condições extremas, embora apresentem riscos ambientais significativos [243]. Durante o ciclo de vida de tais materiais, a potencial formação de compostos tóxicos (como o Cr^{6+}) representa um desafio tanto para a segurança ecológica quanto para a gestão de resíduos [226]. Como resultado, as indústrias têm focado cada vez mais em encontrar composições alternativas que apresentem desempenho similar com menores impactos ambientais. Nesse sentido, quatro composições livres de cromo foram propostas no Capítulo 5 como potenciais substitutas aos agregados eletrofundidos de magnésia-cromo (AEMC) [207,231].

⁺ Baseado no texto submetido ao *Journal of the American Ceramic Society*.

Estas composições foram produzidas experimentalmente em escala laboratorial por eletrofusão ou sinterização convencional (ver Capítulo 7). Apesar da maior porosidade total (~25 %-v contra ~5 %-v) resultante da sinterização – que também permitiu a produção de corpos de prova maiores –, ambas as técnicas de processamento foram bem-sucedidas na promoção da microestrutura desejada, composta por uma matriz de periclásio com precipitados de espinélio [228]. Além disso, o tamanho e a morfologia dos precipitados não variaram significativamente em relação à rota de processamento (eletrofusão ou sinterização), alterando-se apenas a depender da composição avaliada.

Os fenômenos relacionados à formação de diferentes morfologias de espinélio, seu impacto no comportamento dilatométrico das amostras e as estratégias para projetar a microestrutura final foram discutidos detalhadamente nos últimos três capítulos [207,228,231]. Em resumo, a morfologia dos precipitados é fortemente influenciada pelo *misfit* dos parâmetros de rede (δ) entre o espinélio e a matriz de periclásio. Um maior *misfit* leva a uma maior energia interfacial nas interfaces dos precipitados, o que impulsiona seu crescimento. Por outro lado, valores de *misfit* baixos permitem a nucleação e o crescimento dos precipitados ao longo dos planos e direções de menor energia do MgO, formando uma rede tridimensional de espinélio. Dessa forma, pequenos ajustes de composição podem ser feitos para adequar a morfologia da fase precipitada, conforme a aplicação desejada [207,231]. Em relação às variações dimensionais lineares nesses sistemas, a transição de certos elementos (principalmente ferro e alumínio) da estrutura do periclásio para a fase de espinélio durante o resfriamento causa a liberação de energia (reação exotérmica) e uma rápida redução no volume do sistema, uma vez que a fase de periclásio possui menor densidade do que a estrutura de espinélio [228]. Consequentemente, observa-se um pico no coeficiente de expansão térmica na temperatura em que essa transição ocorre, o que apresenta desafios para o projeto de refratários que operam próximos a essa temperatura de solubilização/precipitação do espinélio. No entanto, como abordado no capítulo anterior, análises termodinâmicas computacionais, posteriormente confirmadas

por testes dilatométricos, demonstraram que certos dopantes – como o óxido de titânio – são eficazes em elevar a temperatura desta transição até 1750 °C, um valor superior à faixa de temperatura de operação da maioria dos processos industriais [228].

No presente capítulo, amostras sinterizadas das composições mencionadas anteriormente tiveram sua condutividade térmica avaliada até 1500 °C com o auxílio da técnica de *laser flash* (LFA). Os valores obtidos foram comparados com o das amostras de referência (AEMC) e os comportamentos observados foram investigados por microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectrômetro de raios-X por dispersão de energia (MEV/EDS), difração de raios-X (DRX) e termodinâmica computacional.

8.2 Materiais e métodos

Amostras sinterizadas a 1600 °C por 5 h (ver Tabela 5.1) foram produzidas conforme descrito no Capítulo 7. Os materiais resultantes tiveram sua densidade (ρ , g.cm⁻³) avaliada pelo método da imersão (princípio de Arquimedes utilizando querosene como meio líquido, seguindo a norma ASTM C20), capacidade calorífica específica à pressão constante (C_p , J.g⁻¹ °C⁻¹) calculada com o auxílio do software de termodinâmica computacional FactSage (versão 8.3, bases de dados FToxid e FactPS, GTT, Alemanha) e difusividade térmica (a , m².s⁻¹) aferida por meio da técnica de *laser flash* (LFA 427, Netzsch, Alemanha). Vale salientar que para este último ensaio, as amostras precisaram receber recobrimento de carbono para melhorar suas propriedades de emissão/absorção de laser, otimizando a relação sinal-ruído da medição. Todas as medidas foram realizadas em três (C_p and a) ou seis (ρ) amostras, possibilitando o cálculo das médias e desvios-padrão. A partir dos valores obtidos, a condutividade térmica efetiva (k_{eff}) dos diferentes materiais foi calculada como mostrado na Equação 8.1.

$$k_{eff(T)} = \rho_{(T)} \times C_{p(T)} \times a_{(T)} \quad \text{Equação 8.1}$$

Deve-se notar que todas as propriedades utilizadas para o cálculo da condutividade térmica são dependentes da temperatura (T), fazendo com que o valor de k_{eff} seja altamente sensível a mudanças desta variável, como largamente reportado na literatura [244]. Deste modo, tanto C_p como α foram medidos da temperatura ambiente até 1200 °C para as amostras de referência (AEMC) ou 1500 °C para aquelas das composições 1 a 4. A menor temperatura aplicada às amostras de AEMC foi escolhida devido à tendência de volatilização do cromo em temperaturas superiores, o que levaria a mudanças nas propriedades da amostra, além da contaminação dos equipamentos utilizados.

Adicionalmente, considerando que medidas termogravimétricas não indicaram variações de massa até 1400 °C (ver Apêndice 12), a densidade das amostras - avaliada à temperatura ambiente - foi corrigida levando em consideração as medidas de dilatometria previamente reportadas no capítulo anterior. Vale salientar que as medidas dilatométricas e de termogravimetria foram conduzidas até, no máximo, 1400 °C. Assim, o valor de densidade das amostras considerou uma tendência linear de expansão térmica e uma perda de massa negligenciável entre 1400 °C e 1500 °C. Os valores de densidade e capacidade calorífica utilizados para o cálculo da condutividade térmica podem ser vistos no Apêndice 13.

Para investigar mais profundamente alguns comportamentos anômalos que se suspeitava estarem relacionados a mudanças microestruturais ocorridas durante o aquecimento das amostras dentro do equipamento de *laser flash*, as diferentes composições pré-sinterizadas (1600 °C por 5h) tiveram sua condutividade térmica medidas em dois ciclos de aquecimento + resfriamento. Assim, avaliou-se tanto a condutividade térmica das amostras recém sinterizadas a 1600 °C, quanto delas após um ciclo adicional de 1500 °C dentro do equipamento de *laser flash*. Adicionalmente, duas amostras da Comp. 1 foram, após os ciclos térmicos descritos, queimadas novamente em forno Lindberg/Blue M a 1600 °C por 5 h. Tais amostras foram, então, ensaiadas para aferir sua condutividade térmica seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente.

Para melhor compreensão dos fenômenos vistos, termodinâmica computacional foi utilizada para se construir diagramas composicionais das diferentes formulações em função da temperatura e das condições atmosféricas (ao ar, em argônio + presença de carbono ou com razão CO/CO₂ fixada). Além disso, amostras da Composição 1 ensaiadas no equipamento de *laser flash* (até 1500 °C) tiveram sua mineralogia avaliada por difração de raios-X (XRDynamic 500, fonte de molibdênio, passo de 0.02 ° e tempo de escaneamento de 40 minutos, Anton Paar, Áustria), e microestrutura avaliada por microscopia eletrônica de varredura (equipamento Mira, operação em alto vácuo, 20 kV e 1 nA, Tescan, República Tcheca) acoplada a um espectômetro de energia dispersiva de raios-X (XFlash 6-30, Bruker, EUA). Para este último, as amostras foram embutidas a vácuo em resina polimérica, seccionadas transversalmente de modo a permitir a avaliação do material ao longo de sua espessura, lixadas (P320 to P1500 de acordo com a norma ISO 6344, Norton, Saint-Gobain, França), polidas com pasta diamantada de 15 µm até 0.25 µm (MetaDi, Buehler, USA) e metalizadas por meio de deposição de uma liga ouro-paládio (Balzers SCD 004, Bal-Tec, Suíça).

Por fim, os resultados de posição atômica dos diferentes elementos nas redes octaédricas e/ou tetraédricas das fases periclásio e espinélio – obtidos por termodinâmica computacional e reportadas no Apêndice 14 – foram utilizados para o cálculo do parâmetro de desordem de tamanho (σ), realizado segundo as Equações 5.3 e 5.4 (ver Capítulo 5). Para as composições multifásicas, o valor do parâmetro de desordem de tamanho foi considerado como a média dos valores obtidos para cada fase ponderada por sua fração molar, também reportada no Apêndice 14.

8.3 Resultados e discussões

Inicialmente, todas as amostras pré-sinterizadas (1600 °C por 5 h) tiveram sua condutividade térmica avaliada durante o aquecimento a cada 100 °C, como apresentado na Figura 8.1 (a). Esta figura permite identificar que a condutividade térmica a temperatura ambiente das composições 1 e 3 é significativamente maior que a das composições 2 e 4, que, por sua vez, é ligeiramente superior

que o valor medido para o material de referência (AEMC). Este comportamento parece estar fortemente ligado à maior complexidade composicional das amostras, visto que a Comp. 1 é composta apenas por cátions de Mg e Fe, a Comp. 3 apresenta também Al, e as composições 2 e 4 apresentam Mg, Fe, Al e Ni. Por fim, a composição de referência (AEMC) apresenta todos estes elementos, mais cátions de Cr. Como reportado por vários autores [25,241,242], a presença de diferentes cátions tende a gerar maiores desordens de tamanho e massa na estrutura cristalina das fases, o que reduz o caminho livre médio dos fônons que transportam o calor ao longo do material, resultando em uma menor condutividade térmica em temperatura ambiente.

Contudo, o aumento da temperatura exerceu efeito similar no k_{eff} de todas as composições analisadas, resultando em sua diminuição acentuada. Este efeito pode ser explicado como uma combinação de dois fatores: (i) a redução da contribuição da condução para a condutividade térmica efetiva do material, o que se deve à maior probabilidade de espalhamento dos fônons em maiores temperaturas – conhecido como espalhamento Umklapp [245]; e (ii) a alta capacidade das fases de composição complexa de interagir - espalhando ou absorvendo - a radiação eletromagnética emitida em alta temperatura [160], resultando em menor contribuição da radiação na condutividade efetiva do material.

Tendo em mente que as composições avaliados neste artigo se destinam a aplicações em processos industriais que operam em altas temperaturas, os valores de condutividade térmica mais relevantes para garantir maior eficiência energética são aqueles próximos a temperatura de serviço do material, em geral acima de 1200 °C. Neste sentido, desta temperatura até 1500 °C, todas as composições livres de cromo apresentaram valores de k_{eff} similares, porém menores que a do AEMC (que foi medida no máximo até 1200 °C devido à tendência de volatilização do cromo acima desta temperatura). Além da avaliação da condutividade térmica dos diferentes materiais durante seu aquecimento, as mesmas medidas foram realizadas durante o resfriamento das amostras, como pode ser visto na Figura 8.1 (b). Valores de k_{eff} significativamente mais baixos do que aqueles medidos durante o aquecimento das amostras foram observados.

Para garantir que este comportamento não estivesse relacionado a nenhum tipo de artefato na medida de difusividade térmica por *laser flash*, as mesmas amostras ensaiadas uma primeira vez neste equipamento foram reanalisadas por mais um ciclo de aquecimento e resfriamento, estando os resultados reportados na Figura 8.1 (c) e (d), respectivamente.

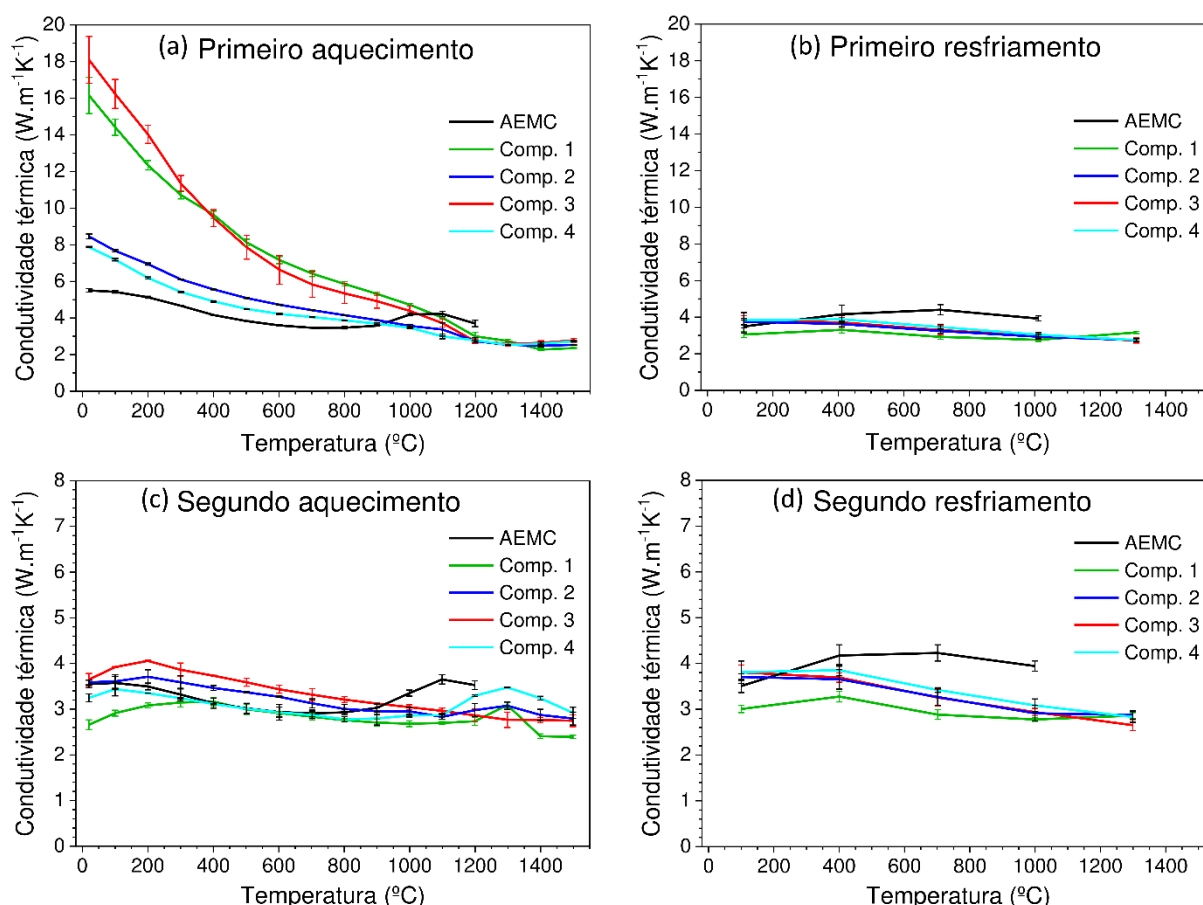


Figura 8.1: Condutividade térmica das amostras sinterizadas (1600 $^{\circ}C$ / 5 h). Foram realizadas duas medições sequenciais, desde a temperatura ambiente até 1500 $^{\circ}C$, e os dados foram registados durante (a) o primeiro aquecimento, (b) o primeiro resfriamento, (c) o segundo aquecimento e (d) o segundo resfriamento.

Ao contrário do comportamento visto durante a primeira medida de condutividade térmica realizada sob aquecimento, a repetição da análise com amostras pré-ensaiadas evidenciou menores valores de k_{eff} já à temperatura ambiente, além de um comportamento muito mais linear desta propriedade em função da temperatura. Tal mudança de comportamento ocorreu para todas as composições ensaiadas, porém de forma menos acentuada para o AEMC, que já apresentava k_{eff} menor que a das composições livres de cromo.

No entanto, deve-se ter em mente que as amostras ensaiadas pela técnica de *laser flash* já haviam sido previamente tratadas termicamente em forno elétrico convencional até 1600 °C por 5 h, ou seja, mudanças significativas em sua microestrutura não eram – em um primeiro momento – esperadas durante as medições de difusividade térmica, realizadas até 1500 °C. Este comportamento levantou a hipótese de que as condições ambientais utilizadas na câmara de tal equipamento (amostras recobertas com carbono e aquecidas sob argônio) poderiam estar induzindo mudanças na estrutura das amostras em elevada temperatura, de modo a alterar seus valores de condutividade térmica.

Para avaliar tal suposição, as amostras da Comp. 1 que já haviam sido ensaiadas por dois ciclos de aquecimento no equipamento de *laser flash* foram novamente queimadas a 1600 °C por 5 h em forno elétrico convencional e, após esta requeima, tiveram sua condutividade térmica novamente medida. A Figura 8.2 mostra os valores de k_{eff} obtidos durante os ciclos de aquecimento das amostras da Comp. 1 após (a) a primeira queima a 1600 °C em forno elétrico, (b) a primeira medição no equipamento de *laser flash*, e (c) a requeima destas amostras em forno elétrico a 1600 °C.

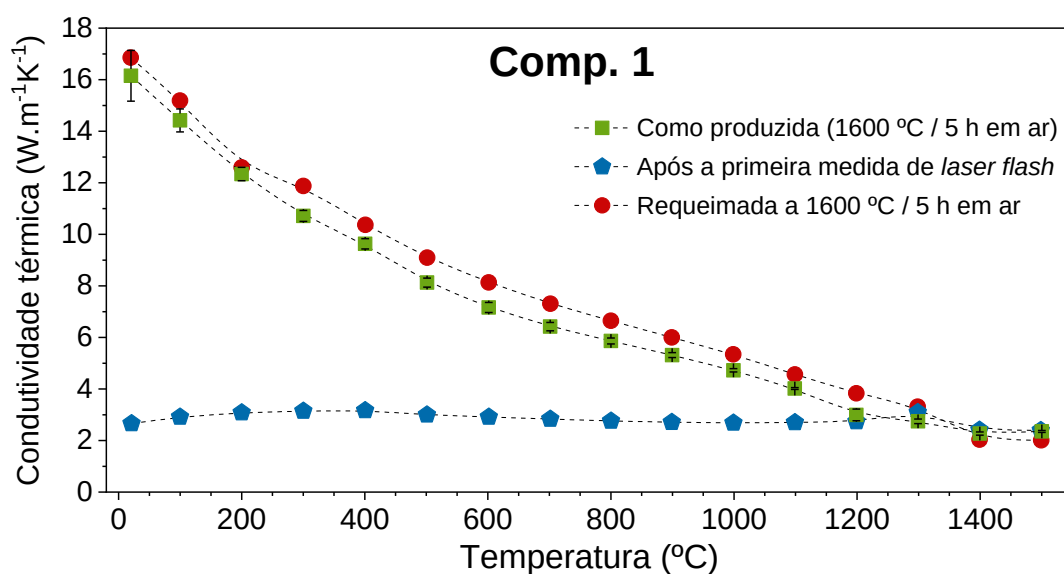


Figura 8.2: Condutividade térmica do Comp.1 conforme sinterizada (verde), após o tratamento térmico dentro da câmara de *laser flash* (azul) e, subsequentemente, após nova queima em atmosfera oxidante (vermelho). Todas as medições foram realizadas durante o processo de aquecimento.

Os resultados mostraram que, de fato, a exposição das amostras às condições de análise utilizadas no *laser flash* (presença de carbono, atmosfera de argônio e temperaturas de até 1500 °C) foi a responsável pela mudança do comportamento térmico do material. Contudo, tais alterações se mostraram reversíveis, de modo que a amostra que foi requeimada a 1600 °C em forno elétrico convencional voltou a apresentar condutividade térmica similar à que tinha antes do tratamento térmico conduzido dentro da cavidade do *laser flash*. É importante salientar que apesar de esta análise ter sido conduzida para amostras da Comp.1, não existe razão para que o mesmo fenômeno não esteja ocorrendo nas outras composições, dada a similaridade de comportamentos vistos na Figura 8.1 (a-d).

Acima disto, os resultados de condutividade térmica discutidos até este momento suscitam dois grandes questionamentos. O primeiro, de natureza científica, é entender o que ocorre nestes sistemas que altera tão acentuadamente – mas de forma reversível – os valores de condutividade térmica das amostras que passaram por um ciclo de aquecimento na cavidade do equipamento de *laser flash*. Já o segundo, de caráter tecnológico, se trata da possibilidade de utilizar o entendimento deste fenômeno para a produção de materiais cerâmicos com melhor desempenho para isolamento térmico.

Assim, caracterizações adicionais se fizeram necessárias para a compreensão mais aprofundada dos fenômenos que ocorrem nos sistemas estudados durante o tratamento térmico das amostras na cavidade do equipamento de *laser flash*. Contudo, dada a impraticabilidade técnica de conduzir este estudo investigatório em todas as 5 composições (4 livres de cromo e outra de referência), a Comp. 1 foi utilizada como representante das outras formulações livres de cromo, assim, as conclusões derivadas dos resultados obtidos para esta composição também servirão para a compreensão do comportamento das demais.

A primeira avaliação realizada neste sentido foi o cálculo das fases termodinamicamente estáveis em função da temperatura em três condições distintas, como pode ser visto na Figura 8.3. As três condições avaliadas

consideraram amostras em (a) atmosfera com pressão parcial de oxigênio igual a 0,21 atm, (b) atmosfera de 99,9 %-v de argônio e presença de carbono sólido, e (c) em atmosfera de 99,9 %-v de argônio e com a razão de $p\text{CO}_2 / p\text{CO} = 2,5$ (equivalente ao equilíbrio com carbono sólido). Tais condições de contorno foram escolhidas pois simulam aquelas estabelecida no forno elétrico convencional, a sentida pela superfície e pelo interior da amostra inserida da cavidade do *laser flash*, respectivamente. Isto pois a atmosfera do forno elétrico convencional é aberta ao ambiente (sem vedações especiais), enquanto na cavidade do *laser flash* as amostras são recobertas com carbono e aquecida sob atmosfera de argônio de alta pureza, assim, a superfície está sempre em contato com carbono sólido, enquanto o interior sente apenas os gases em equilíbrio (razão CO_2/CO).

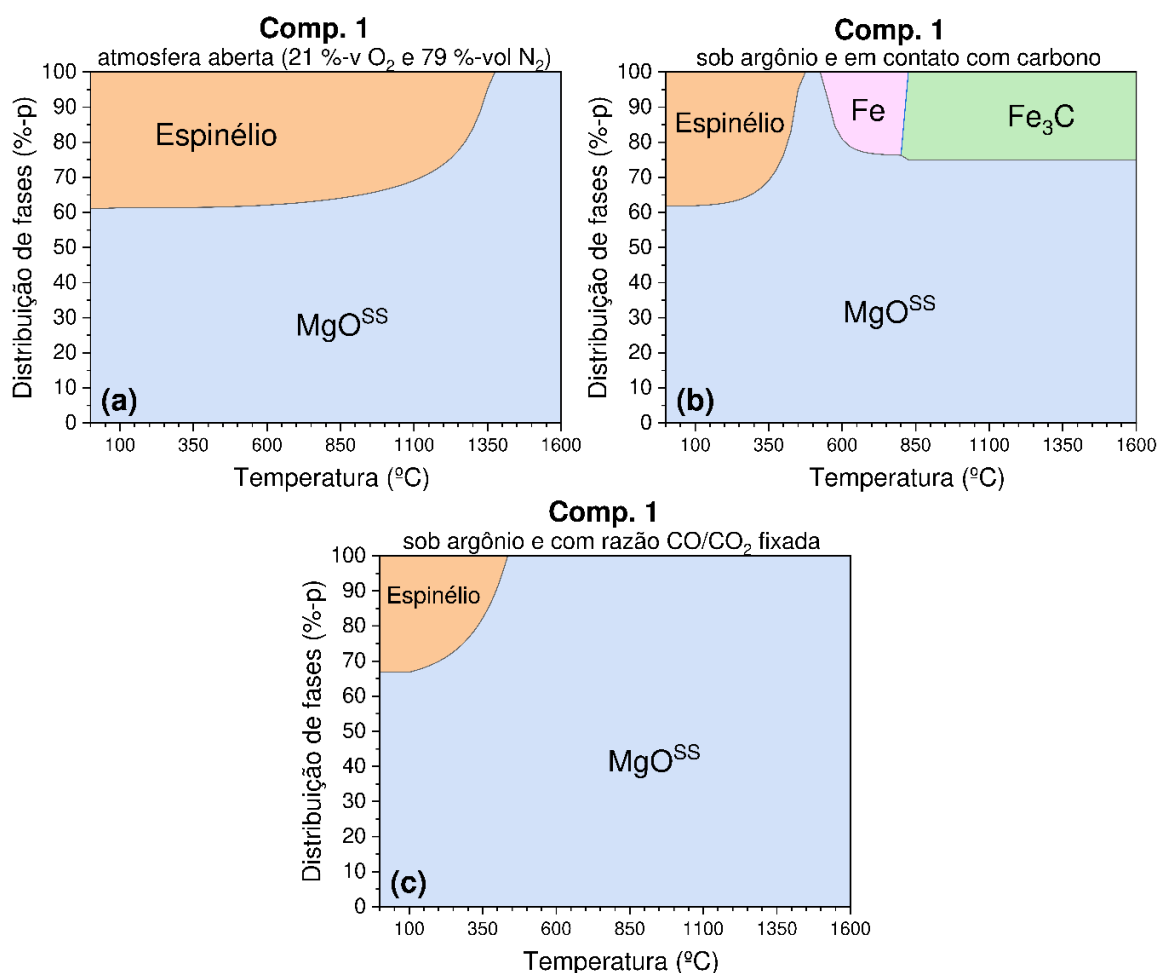


Figura 8.3: Mapa de fases da Composição 1 calculado por termodinâmica computacional até 1600 °C, considerando: (a) atmosfera aberta, (b) atmosfera à base de argônio e presença de carbono sólido, e (c) sob argônio com uma razão fixa de CO_2/CO de 2,5.

Como extensamente discutido nos capítulos anteriores, o diagrama de fases apresentado na Figura 8.3 (a) ilustra a capacidade, em atmosfera oxidante, dos elementos presentes no espinélio desta composição (i.e. Mg, Fe) em entrarem em solução sólida com o periclásio acima de uma determinada temperatura ($\sim 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) – exsolvendo novamente espinélio abaixo desta. Tal característica torna possível a obtenção de materiais que apresentam microestrutura do tipo precipitado/matriz (ver Figura 5.13) e, a depender do *mismatch* de coeficiente de dilatação térmica entre tal matriz e precipitado, induzir microtrincamento orientado devido ao mecanismo de Zener-Stroh [205].

Contudo, o que chama a atenção é a avaliação dos outros cenários. A partir da análise do diagrama com as condições análogas às sentidas pela superfície das amostras é possível ver que o contato com carbono induz a solubilização dos elementos contidos no espinélio em temperaturas consideravelmente inferiores ($\sim 475\text{ }^{\circ}\text{C}$), o que é resultado da maior solubilidade dos cátions Fe^{2+} em relação aos Fe^{3+} na estrutura do periclásio. Para temperaturas ainda maiores, há a previsão da formação de aproximadamente 25 %-p de ferro metálico ou carbeto de ferro. Por sua vez, a análise do diagrama referente às condições sentidas no interior da amostra – Figura 8.3 (c) – evidenciou temperaturas ainda menores de solubilização/precipitação da fase espinélio no periclásio (próximo a $430\text{ }^{\circ}\text{C}$) e ausência da formação de ferro metálico ou carbeto de ferro em altas temperaturas. Deste modo, é previsto que em ambas as regiões da amostra haja solubilização do espinélio em temperaturas intermediárias, porém, sua precipitação muito provavelmente será inibida devido à baixa difusão iônica na temperatura esperada para esta reação.

Este resultado corrobora os achados de condutividade térmica previamente discutidos na Figura 8.2. Como mostrado em diferentes trabalhos [26], a entrada em solução sólida de cátions diferentes daqueles constituintes da fase hospedeira – neste caso Fe^{2+} em MgO – dá origem a deformações na estrutura cristalina, resultando em maior espalhamento de fonões e, assim, em menor condutividade térmica do material. O cálculo do parâmetro de desordem de tamanho (σ), proposto por Wright *et al.* [26], pode ser utilizado para avaliar

qualitativamente tal efeito. A Figura 8.4 apresenta os valores de σ calculados com base nos dados termodinâmicos discutidas anteriormente.

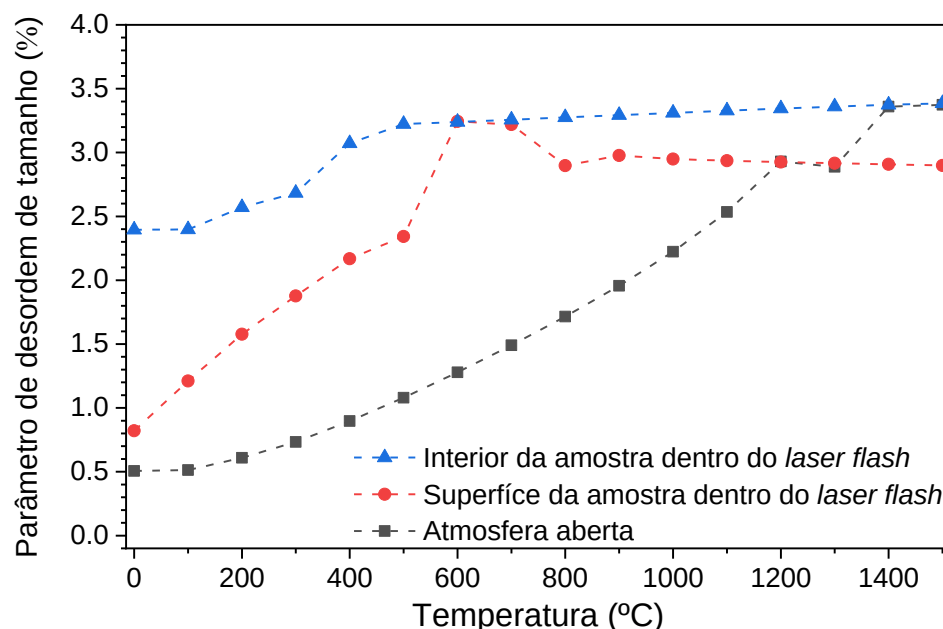


Figura 8.4: Parâmetro de desordem de tamanho calculado de acordo com [26] e considerando a ocupação atômica prevista pela termodinâmica computacional. Os valores utilizados para esta análise podem ser encontrados no Apêndice 14.

Apesar de qualitativo, os valores de σ representados na Figura 8.4 mostram que em atmosfera aberta as fases presentes na Comp. 1 apresentam $\sigma \approx 0$ em baixas temperaturas, indicando que a condutividade térmica deste material deve se aproximar do valor das fases puras - que tende a ser elevado. Com o aumento da temperatura, aumenta-se a formação de soluções sólidas, que resultam em maior desordem de tamanho e, consequentemente, em redução da condutividade térmica do material. Este comportamento descreve bem o visto no primeiro ciclo de aquecimento das análises de laser flash – Figura 8.1(a).

Contudo, como indicado pelos cálculos termodinâmicos, as condições ambientais dentro da cavidade de tal equipamento tendem a resultar em mudanças mineralógicas no material, gerando estruturas distintas nas superfícies e interior das amostras. Neste sentido, o cálculo de σ para ambas as regiões evidenciam que (i) mesmo com a formação de ferro metálico e carbeto de ferro (que são considerados com valor de delta igual a zero) o parâmetro de desordem de tamanho global da região superficial apresenta comportamento similar ao da

amostra tratada em atmosfera aberta, tendo valor superior até 1200 °C; e (ii) a região interna da amostra – que tende a constituir a maior fração volumétrica do corpo – apresenta valores significativamente maiores de σ em toda a faixa de temperatura analisada. Além disso, tais valores mostram uma variação muito menor com a temperatura, se aproximando da tendência vista para a condutividade térmica das amostras durante o primeiro resfriamento e segundo ciclo (aquecimento e resfriamento) – Figura 8.1 (b-d). Vale salientar que apenas abaixo de 500 °C existe uma queda significativa de σ no interior da amostra, o que é uma consequência da tendência termodinâmica de precipitação de espinélio a partir do periclásio, reduzindo a desordem de parâmetro de rede das fases resultantes. Contudo, tal comportamento não foi detectado nas medidas de k_{eff} .

Assim, a análise dos resultados de σ para os diferentes cenários aponta para o potencial efeito redutor da condutividade térmica que a maior solubilidade de ferro na estrutura do periclásio pode gerar. Adicionalmente, os achados corroboraram a hipótese da supressão da precipitação de espinélio durante o resfriamento das amostras ensaiadas no *laser flash*. Contudo, uma validação experimental dos achados advindos dos cálculos termodinâmicos se faz necessária. Deste modo, por meio de microscopia eletrônica de varredura, a seção transversal de amostras da Comp.1 pré-sinterizada foi avaliada antes (a-b) e depois (c-g) do aquecimento conduzido dentro da cavidade de *laser flash*, como pode ser visto na Figura 8.5, que também apresenta resultados de EDS (f-g)

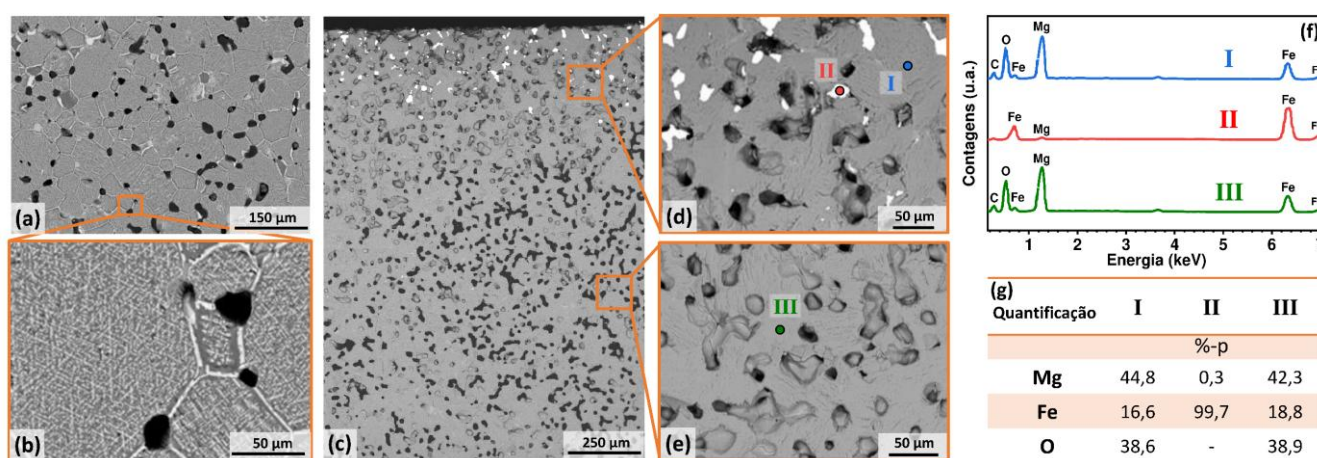


Figura 8.5: Imagens de BSE da Comp. 1 (a-b) antes e (c-e) após a análise de *laser flash*. Algumas avaliações de EDS também foram realizadas, e os resultados qualitativos e quantitativos estão apresentados em (f-g), respectivamente.

As micrografias apresentadas na Figura 8.5 (a-b) referentes ao material queimado em forno convencional mostram a formação de uma microestrutura na qual vê-se precipitados de espinélio envoltos por uma matriz de periclásio. Esta microestrutura advém da exsolução de espinélios do tipo MgFe_2O_4 durante o resfriamento da amostra sob atmosfera oxidante, conforme mostrado na Figura 8.3 (a) e discutido em maior profundidade no Capítulo 5. Ademais, uma concentração significativa de poros intergranulares ($\sim 25\% \text{-vol}$) – remanescentes do processo de sinterização – também pode ser vista, conforme previamente discutido no Capítulo 7.

Contudo, quando submetida às condições de aquecimento na cavidade do equipamento de *laser flash*, as amostras da Comp. 1 apresentaram mudança microestrutural significativa – Figura 8.5 (c-e). Apesar de densificação adicional não ser notada – o que se atribui ao curto tempo de residência do material em alta temperatura –, a microestrutura final da amostra não mais apresentou precipitados de espinélio. Viu-se, pelo contrário, que a região central do agregado passou a ser constituída por uma única fase, enquanto sua superfície evidenciou, também, regiões globulares ricas em ferro.

Análises de difração de raios-X do pó de ambas as amostras (Figura 8.6) confirmou o desaparecimento dos picos de espinélio naquelas ensaiadas por *laser flash*. Nelas, apenas as fases periclásio (92,5 %-p) e ferro metálico (7,5 %-p) foram detectadas, o que está em sintonia com os cálculos termodinâmicos apresentados na Figura 8.3 (b-c). É importante salientar que, como esperado, apesar destes cálculos termodinâmicos preverem formação de espinélio em temperatura ambiente, a baixa temperatura de precipitação de tal fase inibiu sua formação devido a efeitos cinéticos.

Deste modo, considerando os cálculos de σ apresentados anteriormente (Figura 8.4), fica evidente que a mudança no estado de oxidação dos íons de ferro durante as análises de *laser flash* foram, de fato, decisivas para as mudanças no comportamento de k_{eff} das composições reportadas neste trabalho. Por um lado, este fenômeno se apresenta como um desafio ao projeto e análise de gastos energéticos, visto que a eficiência térmica relacionado ao

uso de refratários contendo estes agregados será dependente da atmosfera a que estão submetidos. Por outro lado, a queda expressiva de k_{eff} destes materiais quando expostos a ambientes redutores levam a oportunidade de aplicá-los em equipamentos como os desgaseificadores RH, de modo a maximizar a eficiência térmica do refratário nestas aplicações. Não obstante, o impacto da formação de fases ricas em ferro no desempenho do refratário exposto a elevadas temperaturas deve ser melhor investigado.

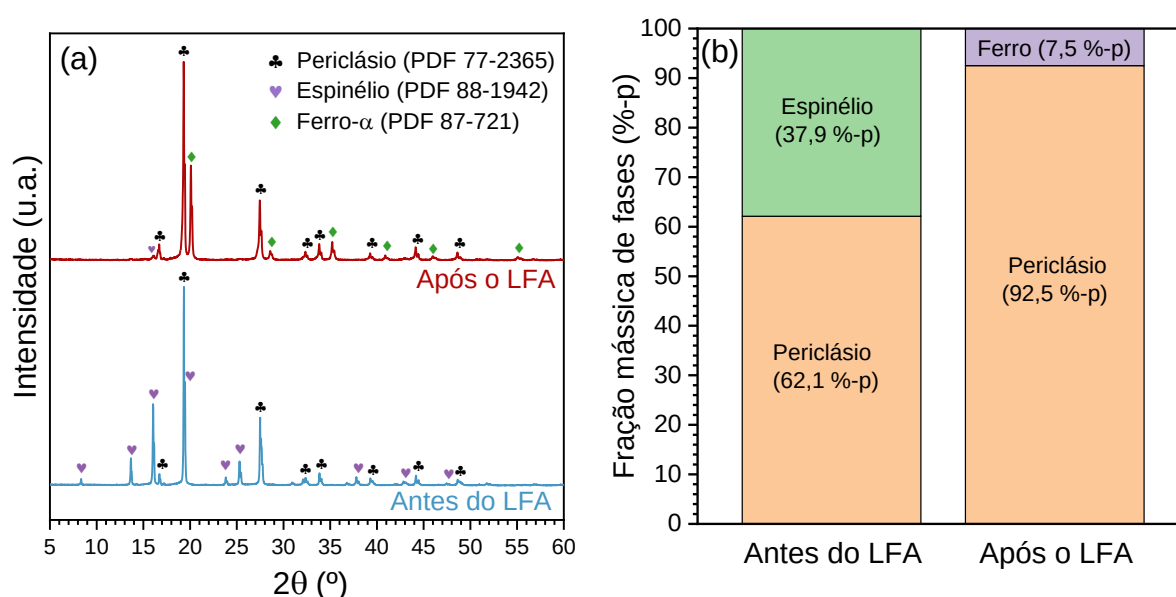


Figura 8.6: (a) Difratogramas de raios-X e (b) quantificação de fases pelo método de Rietveld de amostras da Comp. 1 antes e após a análise de *laser flash* (LFA).

Assim, estes resultados de condutividade térmica das composições alternativas ao AEMC se somam às outras caracterizações de microestrutura, mineralogia e estabilidade dimensional reportadas nos capítulos anteriores, de modo a atestar a factibilidade de sua aplicação como matérias-primas refratária. Contudo, para que tal uso possa, de fato, se concretizar, ganhando escala industrial, é essencial que propriedades macroscópicas de produtos refratários formulado com tais materiais sejam avaliadas, como é o caso de módulo de ruptura a quente, resistência à corrosão, à abrasão e ao dano por choque térmico. Adicionalmente, como mencionado no final do Capítulo 7, a rota de eletrofusão não pode ser completamente esquecida, visto que ela é capaz de promover agregados de menor porosidade e maior tamanho de cristal, favorecendo propriedades importantes para o uso em refratários, como ataque químico e erosão.

Neste sentido, a produção em escala piloto – tanto por sinterização como por eletrofusão – de algumas das composições reportadas nesta tese está sendo realizada em conjunto com uma empresa parceira (i.e. RHI Magnesita), como será brevemente mencionado no Capítulo 9. Em tal capítulo, que faz o encerramento desta tese, os avanços em tal produção em escala piloto serão comentados, bem como as conclusões gerais obtidas e perspectivas de trabalhos futuros (que inclui a caracterização de blocos refratários de dezenas de quilogramas formulados com os agregados fabricado em escala piloto).

8.4 Conclusões

Este capítulo avaliou a condutividade térmica efetiva (k_{eff}) até 1500 °C de diferentes composições refratárias atóxicas e alternativas ao AEMC. Para tanto, a difusividade térmica (a), densidade (ρ) e capacidade calorífica (C_p) das amostras pré-sinterizadas a 1600 °C por 5 h foram determinadas em função da temperatura. Durante o primeiro ciclo de aquecimento, a condutividade térmica próximo à temperatura ambiente mostrou uma clara correlação com a complexidade composicional do material. Amostras com menos cátions distintos (como o caso das Comp. 1 e 3) exibiram valores de k_{eff} mais elevados, enquanto a inclusão de elementos adicionais reduziu estes valores. Este efeito é atribuído ao aumento da desordem estrutural causada pela presença de múltiplos tipos de cátions, que diminui o caminho livre médio dos fônons e auxilia no espalhamento de ondas eletromagnéticas. Contudo, acima de 1000 °C, a maior capacidade de formação de solução sólida das fases presentes nas composições livres de cromo resultou em rápida queda em seus valores de k_{eff} , de modo a ficarem abaixo do valor apresentado pela composição de referência (AEMC).

Adicionalmente, constatou-se mudanças estruturais significativas – apesar de reversíveis – nas amostras após a exposição às condições de ensaio do *laser flash*. Após o primeiro ciclo de medições, todas as amostras passaram a apresentar valores de k_{eff} menores e menos sensíveis à mudança de temperatura. Análises mais aprofundadas foram conduzidas em amostras da Comp. 1 – utilizada como representativa das demais – evidenciando que as

condições de medida na cavidade do equipamento de *laser flash* favoreceram maior solubilidade do ferro na estrutura do periclásio (até mesmo inibindo a precipitação de espinélio). Tal efeito gera maiores distorções na rede cristalina do material e, assim, resulta em menores valores de k_{eff} em toda a faixa de temperatura analisada.

Apesar de este comportamento representar um desafio para projetar e analisar gastos energéticos – visto que a eficiência térmica de refratários contendo estes agregados dependera da atmosfera –, a baixa condutividade térmica em ambientes levemente redutores oferece oportunidades para aplicação destes materiais em equipamentos operando nesta condição, de modo a melhorar a eficiência térmica do revestimento refratário. Por fim, salienta-se a necessidade de continuar este estudo com amostras de maior escala (da ordem de dezenas de quilogramas), permitindo a avaliação de propriedades como resistência a erosão e a corrosão. Contudo, isto só será possível a partir de rotas de produção em escala piloto visto a baixa quantidade de material resultante dos equipamentos laboratoriais. Este tópico será brevemente comentado no próximo capítulo.

CAPÍTULO 9 – DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES

O desenvolvimento de composições refratárias alternativas, livres de cromo, representa um esforço significativo na busca por soluções mais sustentáveis e eficazes para aplicações industriais. Este trabalho utilizou uma abordagem combinada de técnicas computacionais e experimentais para avaliar, projetar e caracterizar novas composições, com foco especial em suas propriedades termomecânicas, químicas e microestruturais.

Inicialmente, o estudo explorou os efeitos da substituição do MgO por ZnO como aditivo formador de espinélio em concretos refratários ligados com cimento de aluminato de cálcio (CAC) ou alumina hidratável (HA) – Capítulo 3. Medições *in-situ* do módulo elástico confirmaram o fortalecimento mecânico em temperaturas intermediárias (~ 800 °C) nas composições contendo ZnO, independentemente do ligante utilizado. Testes de sinterabilidade, variação linear dimensional, DSC e DRX mostraram que tal comportamento ocorreu pois o ZnO promove a formação de espinélio (gahnita, ZnAl_2O_4) em temperaturas mais baixas, comparado ao MgAl_2O_4 . Contudo, a difusão unidimensional do ZnO, enquanto acelera a nucleação de gahnita, gera poros na interface dos agregados de alumina devido ao efeito Kirkendall. Apesar das vantagens – como maior resistência ao choque térmico e menor coeficiente de expansão térmica –, a formação de tais poros apontaram a necessidade de avaliações adicionais para confirmar a viabilidade desses materiais em aplicações siderúrgicas.

Outro aspecto interessante do uso de ZnO em concretos aluminosos é o fato deste óxido ser capaz de dissipar calor quando irradiado por micro-ondas e, assim, permitir o uso desta radiação para o aquecimento/sinterização de refratários contendo zinco. A sinterização assistida por micro-ondas de concretos contendo ZnO foi avaliada no Capítulo 4 e se mostrou uma alternativa eficiente e econômica à sinterização convencional. Comparado à sinterização convencional, os concretos sinterizados por micro-ondas exibiram maior densidade, menor porosidade total e gasto energético, além de melhores propriedades mecânicas (E e CMOR). Contudo, acima de 1300 °C, houve volatilização de zinco atribuída à baixa pressão parcial de oxigênio induzida pela

oxidação do SiC. Este ponto é particularmente sensível pois este trabalho visou o desenvolvimento de materiais capazes de substituir aqueles contendo cromo, em geral aplicados em condições redutoras. Testes em outros sistemas análogos aos aqui estudados – resultados não reportados nesta tese – confirmaram a suspeita de baixa resistência à corrosão em ambiente siderúrgico de refratários contendo quantidades significativas de ZnO. Deste modo, uma estratégia distinta foi utilizada: estudar os agregados de magnésia-cromo eletrofundidos para compreender as características que resultam seu alto desempenho.

Análises microestruturais – reportadas no Capítulo 5 – revelaram que os agregados eletrofundidos de magnésia-cromo (AEMC) são constituídos de uma matriz de periclásio contendo precipitados de $\sim 15 \mu\text{m}$, homogeneamente distribuídos de uma solução sólida de espinélio. O desacordo (*mismatch*) entre os coeficientes de expansão térmica ($\Delta\alpha$) destas fases e o tamanho dos precipitados causam o auto microtrincamento da matriz de MgO. Estas trincas, por sua vez, propagam em um padrão de trincamento orientado, o que dá origem a maior flexibilidade deste material.

A partir de análises de termodinâmica computacional, constatou-se que a formação da microestrutura do tipo matriz/precipitado vista no AEMC deriva da alta capacidade dos íons de cromo de entrarem em solução sólida com o periclásio em alta temperatura, exsolvando espinélio durante o resfriamento. Tendo estas características em mente, outros sistemas foram avaliados a partir dos cálculos termodinâmicos e quatro composições livres de cromo foram selecionadas como promissoras para mimetizar a microestrutura do AEMC. Estas composições, nomeadas como Comp. 1 a 4, foram experimentalmente produzidas por eletrofusão em um forno a arco de bancada. Apesar de se constatar a formação da microestrutura desejada (tipo matriz/precipitado), o tamanho e morfologia do espinélio exsolvido divergiram entre as diferentes composições.

Visando compreender os fenômenos por trás de tais diferenças, técnicas de micro caracterização foram conduzidas e reportadas no Capítulo 6. A partir delas, verificou-se a formação de interfaces cubo-cubo entre o precipitado e a matriz de todas as composições. Devido à formação de tal tipo de interface, viu-

se que sua energia livre é altamente influenciada pela diferença (*misfit*) entre os parâmetros de rede do periclásio e espinélio. Sistemas com maior *misfit* (i.e. Comp. 2 - 4) promovem interfaces de maior energia, favorecendo a redução da razão área/volume dos precipitados. Por sua vez, sistemas com menor *misfit* (Comp. 1) favoreceram a formação de redes tridimensionais de espinélio devido à tendência destes precipitarem nos planos e direções de menor energia da matriz de MgO. Tal conhecimento permitiu engenheirar a morfologia dos precipitados a partir de pequenas alterações composicionais.

Contudo, encontrar materiais para a aplicação como refratário não é possível sem caracterizações macroscópicas complementares – como é o caso da estabilidade dimensional –, que demandam amostras de maior tamanho. Dada a impossibilidade de produzir tais corpos pela rota de eletrofusão laboratorial, a viabilidade de utilizar sinterização (1600 °C) foi investigada no Capítulo 7. Embora as amostras sinterizadas apresentassem maior porosidade, houve grande semelhança do tipo de estrutura e morfologia dos precipitados obtidos. A análise dilatométrica indicou uma clara correlação entre solução/precipitação do espinélio e variações abruptas na estabilidade dimensional dos corpos, atribuída a diferença de densidade das fases envolvidas. Tais variações, apesar de não fragilizarem o material, dificultam sua aplicação. Neste sentido, termodinâmica computacional foi utilizada para encontrar aditivos capazes de suprimi-la.

Outra propriedade indispensável para a avaliação da factibilidade do uso de novas composições refratárias em ambientes siderúrgicos é sua adequada condutividade térmica (k_{eff}) em alta temperatura. Amostras sinterizadas, assim, tiveram esta propriedade caracterizada até 1500 °C, conforme descrito no Capítulo 8. No primeiro ciclo de aquecimento, materiais com menor complexidade composicional apresentaram valores mais altos de k_{eff} devido ao menor espalhamento de fónons. Entretanto, acima de 1000 °C, a maior capacidade de formação de solução sólida das composições livres de cromo resultou em quedas significativas de k_{eff} em comparação ao AEMC comercial. Adicionalmente, verificou-se que as condições dentro da cavidade do *laser flash* (redutoras) induziram mudanças microestruturais nas composições avaliadas, tornando a matriz de MgO mais saturada em íons de Fe. Este fenômeno resultou em materiais

com valores de k_{eff} menores e menos sensíveis à temperatura, o que é altamente desejado em aplicações siderúrgicas (em geral sob condições redutoras).

Deste modo, todas as composições livres de cromo propostas nesta tese se mostraram potencialmente viáveis para uso industrial, o que mostra a robustez das ferramentas computacionais e técnicas experimentais utilizadas em sua busca. Contudo, para identificar qual a mais adequada para aplicações siderúrgicas, testes em escala piloto são necessários. Tais testes requerem a produção de algumas centenas de quilogramas de material, algo inviável de ser realizado em escala laboratorial. Felizmente, o desenvolvimento descrito nesta tese despertou o interesse de uma empresa fabricante de refratários (RHI Magnesita, líder global em seu ramo de atuação). Por meio de uma parceria entre a universidade e esta empresa, algumas composições estão sendo produzidas em escala piloto (~ 300 Kg) tanto pela rota de sinterização quanto pela eletrofusão – ver Figura 9.1.



Figura 9.1: Agregados antes e após o processo de produção (sinterização ou eletrofusão) realizado em escala piloto com o auxílio da empresa RHI Magnesita.

Os resultados obtidos têm sido promissores e espera-se que os conhecimentos gerados neste trabalho auxiliem na interpretação dos resultados e proposição de melhorias adicionais. Deste modo, além do conhecimento científico construído nesta tese, vislumbra-se a geração de tecnologia tangível, capaz de, num futuro próximo, reduzir os impactos ambientais relacionados à utilização de refratários contendo cromo.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Baseado nos resultados discutidos nesta tese de doutorado, sugere-se os seguintes tópicos a serem explorados em trabalhos futuros:

- (i) Explorar sistemas refratários contendo espinélios intermediários, formados pela combinação entre espinélios normais e invertidos (respectivamente AB_2O_4 e A_2BO_4 , onde A representa cátions bivalentes e B trivalentes).
- (ii) Expandir a busca dos agregados sintéticos livres de cromo com o auxílio de integração entre Python e cálculo termodinâmico, permitindo a avaliação de muitas outras possíveis composições ao invés de apenas 154 (referentes à adição equimolar dos formadores de espinélio).
- (iii) Utilizar bases termodinâmicas com um maior número de elementos de modo a encontrar sistemas análogos aos desenvolvidos nesta tese, porém com menor concentração de ferro.
- (iv) Integrar ferramentas de simulação complementares, como dinâmica molecular, para prever algumas propriedades-chave – e.g. coeficiente de dilatação e módulo elástico – de fases complexas propostas pelo cálculo termodinâmico.
- (v) Caracterizar os agregados produzidos em escala piloto (tanto por sinterização quanto eletrofusão), bem como refratários fabricados com estes materiais. Os resultados destas análises devem levar a uma retroalimentação do processo de seleção de novas composições proposto nesta tese para.
- (vi) Encontrar outros desafios – além da mitigação do uso de refratários contendo cromo – onde as ferramentas desenvolvidas neste trabalho possam ser, com as devidas adaptações, aplicadas, como é o caso da redução do uso de fontes de carbono em refratários aplicados em panela de refino secundário de aço.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M.A. Goncharova, O. V. Karaseva, S. V. Maklakov, K. V. Bakhaev, Refractory materials for steel-making equipment lining, *J. Chem. Technol. Metall.* 53 (2018) 924–928. https://dl.uctm.edu/journal/node/j2018-5/17_18-28_p924-928.pdf.
- [2] A.P. da Luz, M.A.L. Braulio, V.C. Pandolfelli, FIRE compendium series: refractory castable engineering, Federation for International Refractory Research and Education, 2015.
- [3] M.A.L. Braulio, M. Rigaud, A. Buhr, C. Parr, V.C. Pandolfelli, Spinel-containing alumina-based refractory castables, *Ceram. Int.* 37 (2011) 1705–1724. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.03.049>.
- [4] R.A. Landy, Magnesite Refractories, in: *Refract. Handb.*, CRC Press, 2004: pp. 109–149. <https://doi.org/10.1201/9780203026328-5>.
- [5] D.A. Brosnan, Corrosion of Refractories, in: *Refract. Handb.*, CRC Press, 2004: pp. 39–78. <https://doi.org/10.1201/9780203026328-3>.
- [6] T. Xu, Y. Xu, Y. Li, S. Sang, Q. Wang, T. Zhu, M. Nath, B. Zhang, Corrosion mechanisms of magnesite-chrome refractories in copper slag and concurrent formation of hexavalent chromium, *J. Alloys Compd.* 786 (2019) 306–313. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.314>.
- [7] Off. J. Eur. Union, Directive 2008/98/ EC of the European parliament and of the council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives, (2008) 3–30. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32008L0098>.
- [8] V.H. Zanotelli, L.L. Ribas, S.R. Bragança, Evaluation of oxidation resistance of MgO-C bricks in oxy-combustion and air-combustion, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 18 (2021) 1392–1403. <https://doi.org/10.1111/ijac.13774>.
- [9] R. Sarkar, Refractory applications of magnesium aluminate spinel, *Interceram - Int. Ceram. Rev.* (2010) 11–14.
- [10] E.Y. Sako, D.H. Milane, M.A.L. Braulio, L.R.M. Bittencourt, V.C. Pandolfelli, *In-situ* formation or pre-formed spinel addition: which one is better for high alumina refractory castable?, *Ceramica*. 56 (2010) 23–27. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132010000100005>.
- [11] B. Lavina, G. Salviulo, D. Della Giusta, Cation distribution and structure modelling of spinel solid solutions, *Phys. Chem. Miner.* 29 (2002) 10–18. <https://doi.org/10.1007/s002690100198>.
- [12] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes, Structure of spinel, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3279–3292. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x>.

- [13] P. Xu, H. Wang, L. Ren, B. Tu, W. Wang, Z. Fu, Theoretical study on composition-dependent properties of $\text{ZnO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ spinels. Part II: Mechanical and thermophysical, *J. Am. Ceram. Soc.* (2021) jace.17997. <https://doi.org/10.1111/jace.17997>.
- [14] X.J. Wang, Y.M. Tian, J.Y. Hao, Y.Y. Wang, P.B. Bai, Sintering mechanism and properties of MgAl_2O_4 - CaAl_2O_9 composites with ZnO addition, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 6149–6154.
- [15] S.K. Mohan, R. Sarkar, Reaction sintered zinc oxide incorporated magnesium aluminate spinel from commercial grade oxide reactants, *J. Aust. Ceram. Soc.* 53 (2017) 207–216. <https://doi.org/10.1007/s41779-017-0026-x>.
- [16] L. Guo, X. Wang, Y. Li, Y. Mu, Q. Jia, G. Wang, L. Chen, Evolution in properties of high alumina castables containing basic zinc carbonate, *Ceram. Int.* 47 (2021) 19019–19025.
- [17] D.L. Branson, Kinetics and mechanism of the reaction between zinc oxide and aluminum oxide, *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (1965) 591–595. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14679.x>.
- [18] W.S. Hong, L.C. De Jonghe, X. Yang, M.N. Rahaman, Reaction Sintering of ZnO - Al_2O_3 , *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 3217–3224. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb07957.x>.
- [19] FactSage, Al_2O_3 -ZnO phase diagram using FToxide (oxide databases), (2019). http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Al-Zn-O_Al2O3-ZnO.jpg&dir=FToxid.
- [20] X.G. Liu, D.Y. Geng, H. Meng, P.J. Shang, Z.D. Zhang, Microwave-absorption properties of ZnO-coated iron nanocapsules, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 173117. <https://doi.org/10.1063/1.2919098>.
- [21] C. Jin, Y. Lu, G. Tong, R. Che, H. Xu, Excellent microwave absorbing properties of $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}$ core-shell microrods prepared by a rapid microwave-assisted hydrothermal-chemical vapor decomposition method, *Appl. Surf. Sci.* 531 (2020) 147353. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147353>.
- [22] N. Paul, J. Jimmy, S.P. Chakyar, S.K. Simon, J. Kizhakooden, C. Bindu, A. Sebastian, K.S. Umadevi, J. Jose, J. Andrews, V.P. Joseph, Microwave absorption properties of flexible zinc oxide sheet, in: 2019: p. 020070. <https://doi.org/10.1063/1.5130280>.
- [23] Y. Li, L. Guo, L. Chen, D. Ding, G. Ye, Effect of $\text{Zn}(\text{OH})_2$ on properties of corundum based castables bonded with calcium aluminate cement, *Ceram. Int.* 47 (2021) 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.102>.

- [24] A.J. Wright, J. Luo, A step forward from high-entropy ceramics to compositionally complex ceramics: a new perspective, *J. Mater. Sci.* 55 (2020) 9812–9827. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04583-w>.
- [25] A.J. Wright, Q. Wang, C. Huang, A. Nieto, R. Chen, J. Luo, From high-entropy ceramics to compositionally-complex ceramics: A case study of fluorite oxides, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 2120–2129. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.015>.
- [26] A.J. Wright, Q. Wang, S.T. Ko, K.M. Chung, R. Chen, J. Luo, Size disorder as a descriptor for predicting reduced thermal conductivity in medium- and high-entropy pyrochlore oxides, *Scr. Mater.* 181 (2020) 76–81. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.02.011>.
- [27] R.Z. Zhang, M.J. Reece, Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 22148–22162. <https://doi.org/10.1039/c9ta05698j>.
- [28] C. Toher, C. Oses, M. Esters, D. Hicks, G.N. Kotsonis, C.M. Rost, D.W. Brenner, J.P. Maria, S. Curtarolo, High-entropy ceramics: Propelling applications through disorder, *MRS Bull.* 47 (2022) 194–202. <https://doi.org/10.1557/s43577-022-00281-x>.
- [29] H. Xiang, Y. Xing, F. zhi Dai, H. Wang, L. Su, L. Miao, G. Zhang, Y. Wang, X. Qi, L. Yao, H. Wang, B. Zhao, J. Li, Y. Zhou, High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward, 2021. <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0477-y>.
- [30] R.F. Navarro, A Evolução dos Materiais. Parte 1: da Pré-história ao Início da Era Moderna, *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* V. 1 (2006) 1–11. www.dema.ufcg.edu.br/revista.
- [31] M. Stevanović, The age of clay: the social dynamics of house destruction, *J. Anthropol. Archaeol.* 16 (1997) 334–395. <https://doi.org/10.1006/jaar.1997.0310>.
- [32] P. Valério, R.J.C. Silva, A.M.M. Soares, M.F. Araújo, F.M.B. Fernandes, A.C. Silva, L. Berrocal-Rangel, Technological continuity in early iron age bronze metallurgy at the South-Western Iberian peninsula – a sight from Castro dos Ratinhos, *J. Archaeol. Sci.* 37 (2010) 1811–1819. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2010.01.038>.
- [33] M.F. Ashby, *Material selection in mechanical design*, 3^a, Oxford University Press, 2005.
- [34] M. Ashby, Materials: a brief history, *Philos. Mag. Lett.* 88 (2008) 749–755. <https://doi.org/10.1080/09500830802047056>.
- [35] R.E. Hummel, A.C. Gossard, *Understanding materials science: history, properties, applications*, *Phys. Today.* 52 (1999) 88–88. <https://doi.org/10.1063/1.882555>.

- [36] E.A. Abdelaziz, R. Saidur, S. Mekhilef, A review on energy saving strategies in industrial sector, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 150–168. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.09.003>.
- [37] P. Jeschke, G. Mortl, Recent tendencies in refractories for iron and steel production, in: *Proc. UNITECR 1997*, 1997: pp. 17–67.
- [38] PWC, World in 2050: the long view, Available at <https://www.pwc.com/Gx/En/World-2050/Assets/Pwc-the-World-in-2050-Full-Report-Feb-2017.Pdf>. (2021).
- [39] Office of the Director of National Intelligence of the United States of America, *Global Trends 2040: a more contested world*, (2021) 156.
- [40] OCDE, *Economic Outlook*, No 114, Paris, França, 2024. <https://www.oecd.org/en/data/indicators/real-gdp-long-term-forecast.html>.
- [41] Boston Metals Information Technology, *Renewables set to unlock \$ 2.2 trillion*, (2022) 385.
- [42] V. Smil, *How the world really works: a scientist's guide to our past, present, and future*, 1st ed., Viking Press, New York, NY, 2022.
- [43] P. Wang, M. Ryberg, Y. Yang, K. Feng, S. Kara, M. Hauschild, W.-Q. Chen, Efficiency stagnation in global steel production urges joint supply- and demand-side mitigation efforts, *Nat. Commun.* 12 (2021) 2066. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22245-6>.
- [44] C.G.F. Bataille, Physical and policy pathways to net-zero emissions industry, *WIREs Clim. Chang.* 11 (2020). <https://doi.org/10.1002/wcc.633>.
- [45] Z. Fan, S.J. Friedmann, Low-carbon production of iron and steel: Technology options, economic assessment, and policy, *Joule.* 5 (2021) 829–862. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.02.018>.
- [46] P.W. Griffin, G.P. Hammond, The prospects for 'green steel' making in a net-zero economy: a UK perspective, *Glob. Transitions.* 3 (2021) 72–86. <https://doi.org/10.1016/j.glt.2021.03.001>.
- [47] W.Y. Hong, A techno-economic review on carbon capture, utilisation and storage systems for achieving a net-zero CO₂ emissions future, *Carbon Capture Sci. Technol.* 3 (2022) 100044. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2022.100044>.
- [48] I. Ghia, T. A. Ansari, A review of carbon capture and utilisation as a CO₂ abatement opportunity within the EWF nexus, *J. CO₂ Util.* 45 (2021) 101432. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101432>.
- [49] J.F.D. Tapia, J.Y. Lee, R.E.H. Ooi, D.C.Y. Foo, R.R. Tan, A review of optimization and decision-making models for the planning of CO₂ capture, utilization and storage

- (CCUS) systems, *Sustain. Prod. Consum.* 13 (2018) 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2017.10.001>.
- [50] F. Küster, C. Scharm, F. An, M. Reinmüller, O. Volkova, A. Richter, S. Guhl, M. Gräbner, Direct reduction of iron ore pellets by N₂/H₂ mixture: *In-situ* investigation and modelling of the surface temperature during reduction progression, *Miner. Eng.* 215 (2024) 108827. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108827>.
- [51] A. Perrone, P. Cavaliere, B. Sadeghi, L. Dijon, A. Laska, Optimization of hydrogen utilization and process efficiency in the direct reduction of iron oxide pellets: A comprehensive analysis of processing parameters and pellet composition, *Steel Res. Int.* (2024). <https://doi.org/10.1002/srin.202400565>.
- [52] C. Ramakgala, G. Danha, A review of ironmaking by direct reduction processes: quality requirements and sustainability, *Procedia Manuf.* 35 (2019) 242–245. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.05.034>.
- [53] J. Poirier, Influence of refractories on steel quality: a review, *Metall. Res. Technol.* 112 (2015) 410. <https://doi.org/10.1051/metal/2015028>.
- [54] R. Kundu, R. Sarkar, MgO-C refractories: a detailed review of these irreplaceable refractories in steelmaking, *Interceram - Int. Ceram. Rev.* 1 (2021).
- [55] L. Horckmans, P. Nielsen, P. Dierckx, A. Ducastel, Recycling of refractory bricks used in basic steelmaking: a review, *Resour. Conserv. Recycl.* 140 (2019) 297–304. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.09.025>.
- [56] J. Poirier, M. Rigaud, FIRE Compendium Series: Corrosion of refractories - the fundamentals, p. 635, Göller Verlag, 2017.
- [57] Mordor Intelligence, Global refractories market: 2021 - 2026, Hyderabad, India, 2021.
- [58] W.E. Lee, W. Vieira, S. Zhang, K. Ghanbari-Ahari, H. Sarpoolaky, C. Parr, Castable refractory concretes, *Int. Mater. Rev.* 46 (2001) 145–167.
- [59] D.G. Rethwische, W.D. Callister, *Ciência e engenharia de materiais - uma introdução*, 9th ed., LTC, São Paulo, SP, 2016.
- [60] A. Geigenmüller, H. Spindler, K. Lenk, C.G. Aneziris, Future research in refractories: A roadmap approach, *J. Ceram. Sci. Technol.* 5 (2014) 71–76. <https://doi.org/10.4416/JCST2013-00032>.
- [61] Morgan Ceramics, Insulating castable refractories : Best practice for furnace and kiln applications, *AZO Mater.* Nov 22 (2016) F15–F18.
- [62] Coherent Market Insights, Refractories market analysis, Burlingame, USA, 2024. <https://www.coherentmarketinsights.com/market-insight/refractories-market-5395>.

- [63] Precedence Research and Consulting, Refractories market size, share, and trends: 2024 to 2034, Ottawa, Canada, 2024. <https://www.precedenceresearch.com/refractories-market>.
- [64] A.P. Luz, M.A.L. Braulio, V.C. Pandolfelli, Spinel-containing alumina-based refractory castables, in: *Refract. Castable Eng.*, Goller-Verlag, Baden-Baden, 2015: pp. 497–592.
- [65] E.Y. Sako, M.A.L. Braulio, E. Zinngrebe, S.R. van der Laan, V.C. Pandolfelli, Fundamentals and applications on *in situ* spinel formation mechanisms in Al_2O_3 –MgO refractory castables, *Ceram. Int.* 38 (2012) 2243–2251. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.10.074>.
- [66] M. Braulio, M. Maia, V.C. Pandolfelli, Mineralizing agents for alumina-magnesia refractory castables, in: *Proc. UNITECR*, 2009: pp. 1–4.
- [67] M. Braulio, L.R. Bittencourt, J. Poirier, V.C. Pandolfelli, Microsilica effects on cement bonded alumina-magnesia refractory castables, *J. Tech. Assoc. Refract.* 28 (2008) 180–184.
- [68] M.A.L. Braulio, L.R.M. Bittencourt, V.C. Pandolfelli, Selection of binders for *in situ* spinel refractory castables, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 2727–2735. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.03.024>.
- [69] I.M.I. Bayoumi, E.M.M. Ewais, A.A.M. El-Amir, Rheology of refractory concrete: an article review, *Boletín La Soc. Española Cerámica y Vidr.* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2021.03.003>.
- [70] B. Lawn, *Fracture of brittle solids*, Cambridge University Press, 1993. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511623127>.
- [71] N. Kazemi, Reasons for crack propagation and strength loss in refractory castables based on changes in their chemical compositions and micromorphologies with heating: special focus on the large blocks, *J. Asian Ceram. Soc.* 7 (2019) 109–126. <https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1597957>.
- [72] D.R. Dinger, J.E. Funk, Particle packing, part II: Review of packing of polydisperse particle systems, *InterCeram Int. Ceram. Rev.* 41 (1992) 95–97.
- [73] S. Torquato, Statistical description of microstructures, *Annu. Rev. Mater. Res.* 32 (2002) 77–111. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.32.110101.155324>.
- [74] M.A.L. Braulio, L.R.M. Bittencourt, V.C. Pandolfelli, Magnesia grain size effect on *in situ* spinel refractory castables, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 2845–2852. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.014>.
- [75] M.A.L. Braulio, J.F.R. Castro, C. Pagliosa, L.R.M. Bittencourt, V.C. Pandolfelli, From macro to nanomagnesia: designing the *in situ* spinel expansion, *J. Am. Ceram. Soc.*

- 91 (2008) 3090–3093. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02566.x>.
- [76] F. Tomšů, S. Palčo, Refractory monolithics versus shaped refractory products, *Interceram - Int. Ceram. Rev.* 66 (2017) 20–23. <https://doi.org/10.1007/BF03401197>.
- [77] A.P. Luz, M.H. Moreira, M.A.L. Braulio, C. Parr, V.C. Pandolfelli, Drying behavior of dense refractory ceramic castables. Part 1 – general aspects and experimental techniques used to assess water removal, *Ceram. Int.* 47 (2021) 22246–22268. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.022>.
- [78] A.P. Luz, M.H. Moreira, R. Salomão, M.A.L. Braulio, V.C. Pandolfelli, Drying behavior of dense refractory castables. Part 2 – drying agents and design of heating schedules, *Ceram. Int.* 48 (2022) 2965–2987. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.190>.
- [79] Freedonia, World Refractories - Market report, 2021. <https://www.freedoniagroup.com/industry-study/global-refractories-3808.htm>
- [80] M. Cannio, D.N. Boccaccini, C. Leonelli, Microstructural tailoring of thermal shock resistance in refractory materials, in: *Encycl. Therm. Stress.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2014: pp. 3042–3056. https://doi.org/10.1007/978-94-007-2739-7_67.
- [81] E. Wang, C. Luo, J. Chen, X. Hou, High-performance chromite by structure stabilization treatment, *J. Iron Steel Res. Int.* 27 (2020) 169–179. <https://doi.org/10.1007/s42243-019-00354-3>.
- [82] P.H.R.V. de Melo, J.J.M. Peixoto, G.S. Galante, B.H.M. Loiola, C.A. da Silva, I.A. da Silva, V. Seshadri, The influence of flow asymmetry on refractory erosion in the vacuum chamber of a RH degasser, *J. Mater. Res. Technol.* 8 (2019) 3764–3771. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.06.036>.
- [83] Q. Wang, S. Jia, F. Qi, G. Li, Y. Li, T. Wang, Z. He, A CFD study on refractory wear in RH degassing process, *ISIJ Int.* 60 (2020) 1938–1947. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-768>.
- [84] G.C. Ulmer, Chromite Spinels, in: A.M. Alper (Ed.), *High Temp. Oxides*, 1st ed., Academic Press, New York, NY, 1970: pp. 251–314.
- [85] D. Zhu, C. Yang, J. Pan, Q. Zhang, B. Shi, F. Zhang, Insight into the consolidation mechanism of oxidized pellets made from the mixture of magnetite and chromite concentrates, *Metall. Mater. Trans. B.* 47 (2016) 1010–1023. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0553-1>.
- [86] B.L.B. Melo, C. Pagliosa Neto, A.A. Campos, M.B. Santos, H.C.D. Avila, M.L.R. Verona, V.G. Madalena, Tempered magnesia chrome refractory brick: customers trials performance, in: *51° Semin. Fusão, Refino e Solidif. Met.*, ABM, São Paulo,

- SP, 2022. <https://doi.org/10.5151/2594-5300-34685>.
- [87] K. Gotod, W.E. Lee, The “direct bond” in magnesia chromite and magnesia spinel refractories, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 1753–1760. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08885.x>.
- [88] W.K. Oo, S.W.H. Aye, K.T. Lwin, Study on the production of chromite refractory brick from local chromite ore, *World Acad. Sci. Eng. Technol. Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng.* 2 (2008) 234–239.
- [89] C. Pagliosa Neto, A. Campos, B.L.B. Borges, V. Madalena, V.C. Pandolfelli, Novel tempered MgO-Cr₂O₃ bricks with zero C binder for RH degasser, in: UNITECR 2019 - 16th Bienn. Worldw. Congr. Refract., Yokohama - Japan, 2019.
- [90] R. Saha, R. Nandi, B. Saha, Sources and toxicity of hexavalent chromium, *J. Coord. Chem.* 64 (2011) 1782–1806. <https://doi.org/10.1080/00958972.2011.583646>.
- [91] T. Xu, Y. Xu, N. Liao, Y. Li, M. Nath, High-temperature chemical stability of Cr(III) oxide refractories in the presence of calcium aluminate cement, *Materials (Basel)*. 14 (2021) 6590. <https://doi.org/10.3390/ma14216590>.
- [92] A.D. Dayan, A.J. Paine, Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: Review of the literature from 1985 to 2000, *Hum. Exp. Toxicol.* 20 (2001) 439–451. <https://doi.org/10.1191/096032701682693062>.
- [93] E.Y. Sako, M.A.L. Braulio, E. Zinngrebe, S.R. Van der Laan, V.C. Pandolfelli, In-depth microstructural evolution analyses of cement-bonded spinel refractory castables: Novel insights regarding spinel and CA₆ formation, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 1732–1740. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05161.x>.
- [94] T. dos Santos, J. dos Santos, A.P. Luz, C. Pagliosa Neto, V.C. Pandolfelli, Kinetic control of MgO hydration in refractory castables by using carboxylic acids, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 2152–2163. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.046>.
- [95] A.P. Luz, L.B. Consoni, C. Pagliosa, C.G. Aneziris, V.C. Pandolfelli, MgO fumes as a potential binder for *in situ* spinel containing refractory castables, *Ceram. Int.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.201>.
- [96] T. dos Santos, F.G. Pinola, A.P. Luz, C. Pagliosa, V.C. Pandolfelli, Al₂O₃-MgO refractory castables with enhanced explosion resistance due to *in situ* formation of phases with lamellar structure, *Ceram. Int.* 44 (2018) 8048–8056. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.246>.
- [97] M.A.L. Braulio, P.O.C. Brant, L.R.M. Bittencourt, V.C. Pandolfelli, Microsilica or MgO grain size: which one mostly affects the *in situ* spinel refractory castable expansion?, *Ceram. Int.* 35 (2009) 3327–3334.

- <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.05.031>.
- [98] M.A.L. Braulio, G.G. Morbioli, D.H. Milanez, V.C. Pandolfelli, Calcium aluminate cement source evaluation for Al_2O_3 –MgO refractory castables, *Ceram. Int.* 37 (2011) 215–221. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.09.027>.
- [99] R. Salomão, V.C. Pandolfelli, The role of hydraulic binders on magnesia containing refractory castables: Calcium aluminate cement and hydratable alumina, *Ceram. Int.* 35 (2009) 3117–3124. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.04.023>.
- [100] M.A.L. Braulio, M.F.L. Piva, G.F.L. Silva, V.C. Pandolfelli, *In situ* spinel expansion design by colloidal alumina suspension addition, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 559–562. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.02934.x>.
- [101] T.M. Souza, A.P. Luz, C. Pagliosa, V.C. Pandolfelli, Mineralizing alumina–magnesia cement-bonded castables containing magnesium borates, *Ceram. Int.* 41 (2015) 11143–11152. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.063>.
- [102] C. Wagner, Point defects and their interaction, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 1–24. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.07.080177.000245>.
- [103] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, J. Chen, Spinel: controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond, *Chem. Rev.* 117 (2017) 10121–10211. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00051>.
- [104] Y. Son, Y. Son, M. Choi, M. Ko, S. Chae, N. Park, J. Cho, Hollow silicon nanostructures via the Kirkendall effect, *Nano Lett.* 15 (2015) 6914–6918. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02842>.
- [105] B. Pieraggi, Diffusion and solid state reactions, in: *Dev. High Temp. Corros. Prot. Mater.*, Elsevier, 2008: pp. 9–35. <https://doi.org/10.1533/9781845694258.1.9>.
- [106] Z. Nakagawa, Expansive behavior of powder compacts during spinel formation, *Mass Charg. Transp. Ceram.* (1996) 283–294.
- [107] Z. Nakagawa, N. Enomoto, I. Yi, K. Asano, Effect of corundum/periclase sizes on expansion behavior during synthesis of spinel, in: *Proc. UNITECR*, Kyoto, Japan, 1995: pp. 379–386.
- [108] Y. Kiyota, Reduction of permanent linear change of Al_2O_3 –MgO castable, *Unified Int. Tech. Conf. Refract. UNITECR - Proc.* (2007).
- [109] S.W. Chee, Z.M. Wong, Z. Baraissov, S.F. Tan, T.L. Tan, U. Mirsaidov, Interface-mediated Kirkendall effect and nanoscale void migration in bimetallic nanoparticles during interdiffusion, *Nat. Commun.* 10 (2019) 2831. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10623-0>.
- [110] A.A. Mel, R. Nakamura, C. Bittencourt, The Kirkendall effect and nanoscience: hollow nanospheres and nanotubes, *Beilstein J. Nanotechnol.* 6 (2015) 1348–1361.

<https://doi.org/10.3762/bjnano.6.139>.

- [111] X. Liu, W. Yan, J. Song, H. Song, W. Chen, Y. Zhang, Y. Chen, Kirkendall effect induced the formation of hollow Co₂P in Co-N-C for ORR, OER, HER and flexible Zn–Air battery, *Chem. Eng. J.* 492 (2024) 152301. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152301>.
- [112] Z. Gao, C. Zhao, K. Zhou, J. Wu, Y. Tian, X. Deng, L. Zhang, K. Lin, F. Kang, L. Peng, M. Wagemaker, B. Li, Kirkendall effect-induced uniform stress distribution stabilizes nickel-rich layered oxide cathodes, *Nat. Commun.* 15 (2024) 1503. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-45373-1>.
- [113] I. Jastrzębska, J. Szczerba, Design, manufacturing and properties of refractory materials, *Materials (Basel)*. 17 (2024) 1673. <https://doi.org/10.3390/ma17071673>.
- [114] A. Buyakov, V. Shmakov, A. Zabolotsky, Y. Chumakov, E. Shilko, Refractory ceramics based on magnesium–aluminate spinel and periclase of the Satka deposit, *Mater. Chem. Phys.* 313 (2024) 128760. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128760>.
- [115] R. Chen, H. Zhu, Q. He, S. Li, Fabrication of SiC reticulated porous ceramics with dense struts by *in-situ* generation of SiC, *J. Eur. Ceram. Soc.* 44 (2024) 635–642. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.10.003>.
- [116] J.P. Les, D. Mat, Sciences de l'Ingénieur - Le modèle de Weibull : un critère de rupture probabiliste, (2006) 1–9. http://www.si.ens-cachan.fr/accueil_V2.php?page=affiche_ressource&id=108.
- [117] J. Gong, W. Si, Z. Guan, Weibull modulus of fracture strength of toughened ceramics subjected to small-scale contacts, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 2391–2396. <https://doi.org/10.1023/A:1017965628525>.
- [118] K. Kendall, N.M. Alford, J.D. Birchall, Weibull modulus of toughened ceramics, *MRS Proc.* 78 (1986) 189. <https://doi.org/10.1557/PROC-78-189>.
- [119] A. Özkan, Z. Günkaya, G. Tok, L. Karacasulu, M. Metesoy, M. Banar, A. Kara, Life cycle assessment and life cycle cost analysis of magnesia spinel brick production, (n.d.) 662. <https://doi.org/10.3390/su8070662>.
- [120] S. Ruan, C. Unluer, Comparative life cycle assessment of reactive MgO and Portland cement production, *J. Clean. Prod.* 137 (2016) 258–273. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.071>.
- [121] S. Mandal, J.G. Hemrick, M.K. Mahapatra, Zinc aluminate (ZnAl₂O₄) refractory aggregates: dilatometric sintering studies and thermal expansion coefficient, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 6244–6254. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.058>.

- [122] I. Jastrzębska, J. Przysaś, O. Pająk, M.A. Van Ende, I.H. Jung, S. Mandal, ZnO and Fe₂O₃ doped Al₂O₃-rich MgAl₂O₄ as Cr-free refractory matrix for copper industry: Sintering, phase evolution and slag corrosion, *J. Eur. Ceram. Soc.* 45 (2025) 117070. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.117070>.
- [123] L.B. Consonni, A.P. Luz, V.C. Pandolfelli, Binding additives with sintering action for high-alumina based castables, *Ceram. Int.* 45 (2019) 15290–15297. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.019>.
- [124] V.S. Pinto, A.P. Luz, O.H. Borges, V.C. Pandolfelli, Binder effect on ZnAl₂O₄-containing high-alumina refractory castables, *Ceram. Int.* 48 (2022) 11401–11409. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.363>.
- [125] D.C. Harris, L.F. Johnson, R. Seaver, T. Lewis, G. Turri, M. Bass, D.E. Zelmon, N.D. Haynes, Optical and thermal properties of spinel with revised (increased) absorption at 4 to 5 μm wavelengths and comparison with sapphire, *Opt. Eng.* 52 (2013) 087113. <https://doi.org/10.1117/1.OE.52.8.087113>.
- [126] D. Lévy, G. Artioli, Thermal expansion of chromites and zinc spinels, *Mater. Sci. Forum.* 278–281 (1998) 390–395. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.278-281.390>.
- [127] K. Shigeno, S. Kaneko, H. Nakashima, K. Suenaga, H. Fujimori, Low-temperature sintering of gahnite ceramic using Cu-Nb-O additive and evaluation of dielectric and thermal properties, *J. Electron. Mater.* 49 (2020) 6046–6054. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08346-w>.
- [128] M. Oghbaei, O. Mirzaee, Microwave versus conventional sintering: a review of fundamentals, advantages and applications, *J. Alloys Compd.* 494 (2010) 175–189. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.068>.
- [129] M. Bhattacharya, T. Basak, Susceptor-assisted enhanced microwave processing of ceramics - a review, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 42 (2017) 433–469. <https://doi.org/10.1080/10408436.2016.1192987>.
- [130] W. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd, New York, NY, 1975.
- [131] H. Guo, J. Guo, A. Baker, C.A. Randall, Hydrothermal-assisted cold sintering process: a new guidance for low-temperature ceramic sintering, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 20909–20915. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07481>.
- [132] T. Mohammed, C.A. Randall, K.B. Mustapha, J. Guo, J. Walker, S. Berbano, S.C.L. Koh, D. Wang, D.C. Sinclair, I.M. Reaney, Decarbonising ceramic manufacturing: a techno-economic analysis of energy efficient sintering technologies in the functional materials sector, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 5213–5235. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.011>.

- [133] X.H. Zhu, Q.M. Hang, Microscopical and physical characterization of microwave and microwave-hydrothermal synthesis products, *Micron*. 44 (2013) 21–44. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2012.06.005>.
- [134] B. Adu, L. Otten, E. Afenya, P. Groenevelt, Thermodynamics of microwave (polarized) heating systems, *J. Microw. Power Electromagn. Energy*. 30 (1995) 90–96. <https://doi.org/10.1080/08327823.1995.11688262>.
- [135] J. Huang, G. Xu, Y. Liang, G. Hu, P. Chang, Improving coal permeability using microwave heating technology - a review, *Fuel*. 266 (2020) 117022. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117022>.
- [136] G. Singh, H. Vasudev, H. Arora, A short note on the processing of materials through microwave route, in: 2020: pp. 101–111. https://doi.org/10.1007/978-981-15-4748-5_10.
- [137] M. Bhattacharya, T. Basak, A review on the susceptor assisted microwave processing of materials, *Energy*. 97 (2016) 306–338. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.11.034>.
- [138] A. Bansal, H. Vasudev, *Advances in microwave processing for engineering materials*, CRC Press, Boca Raton, 2022. <https://doi.org/10.1201/9781003248743>.
- [139] K. Goto, S. Hanagiri, K. Kohno, Y. Tsutsui, M. Nitta, Development of refractory technology, *Nippon Steel Technical Report No. 101*, 2012. https://www.nipponsteel.com/en/tech/report/nsc/pdf/NSTR101-16_tech_review-2-5.pdf
- [140] M. Omran, T. Fabritius, E.P. Heikkinen, G. Chen, Dielectric properties and carbothermic reduction of zinc oxide and zinc ferrite by microwave heating, *R. Soc. Open Sci.* 4 (2017) 170710. <https://doi.org/10.1098/rsos.170710>.
- [141] G.P. Barreto, G. Morales, M.L.L. Quintanilla, Microwave assisted synthesis of ZnO nanoparticles: effect of precursor reagents, temperature, irradiation time, and additives on nano-ZnO morphology development, *J. Mater.* 2013 (2013) 478681. <https://doi.org/10.1155/2013/478681>.
- [142] P. Sadhukhan, M. Kundu, S. Rana, R. Kumar, J. Das, P.C. Sil, Microwave induced synthesis of ZnO nanorods and their efficacy as a drug carrier with profound anticancer and antibacterial properties, *Toxicol. Reports*. 6 (2019) 176–185. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2019.01.006>.
- [143] R.G. Pileggi, V.C. Pandolfelli, A. Paiva, J. Gallo, A novel rheometer for refractory castables, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 79 (2000) 54–58. https://www.researchgate.net/publication/279899995_A_Novel_Rheometer_for_Refractory_Castables

- [144] M.W. Barsoum, Fundamentals of ceramics, CRC Press, Boca Raton, p. 648, 2019. <https://doi.org/10.1201/9781498708166>.
- [145] J. Lamon, Brittle fracture and damage of brittle materials and composites: statistical-probabilistic approaches, Elsevier, 2016. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-01222-9>.
- [146] C. Coates, V. Sooklal, Modern Applied Fracture Mechanics, CRC Press, Boca Raton, 2022. <https://doi.org/10.1201/9781003052050>.
- [147] S. Bandyopadhyay, R. Gujjala, Toughened composites, CRC Press, Boca Raton, 2022. <https://doi.org/10.1201/9780429330575>.
- [148] D.E. Laughlin, Magnetic transformations and phase diagrams, Metall. Mater. Trans. A. 50 (2019) 2555–2569. <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05214-z>.
- [149] A. Borrell, M.D. Salvador, Advanced ceramic materials sintered by microwave technology, in: Sinter. Technol. - Method Appl., InTech, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.78831>.
- [150] M. Madhan, G. Prabhakaran, Microwave versus conventional sintering: microstructure and mechanical properties of Al₂O₃–SiC ceramic composites, Boletín La Soc. Española Cerámica y Vidr. 58 (2019) 14–22. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.06.001>.
- [151] O.H. Borges, J.A.P. Sardelli, C. Pagliosa Neto, A.P. da Luz, V.C. Pandolfelli, ZnO and MgO as inducers of spinel-like phase formation on alumina-based castables, J. Eur. Ceram. Soc. (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.08.030>.
- [152] H.J. Fan, U. Gösele, M. Zacharias, Formation of nanotubes and hollow nanoparticles based on Kirkendall and diffusion processes: a review, Small. 3 (2007) 1660–1671. <https://doi.org/10.1002/sml.200700382>.
- [153] W. Wang, X. Li, Y. He, H. Xi, J. Wang, G. Qiu, Effect of CaCO₃ on volatilization of self-reduced zinc from blast furnace dust, J. Iron Steel Res. Int. 29 (2022) 1404–1411. <https://doi.org/10.1007/s42243-021-00727-7>.
- [154] C.M. Rost, E. Sachet, T. Borman, A. Moballeggh, E.C. Dickey, D. Hou, J.L. Jones, S. Curtarolo, J.P. Maria, Entropy-stabilized oxides, Nat. Commun. 6 (2015) 8485. <https://doi.org/10.1038/ncomms9485>.
- [155] Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang, High-entropy alloy: challenges and prospects, Mater. Today. 19 (2016) 349–362. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.026>.
- [156] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, Mater. Sci. Eng. A. 375–377 (2004) 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>.
- [157] J.W. Yeh, S.J. Lin, Breakthrough applications of high-entropy materials, J. Mater.

- Res. 33 (2018) 3129–3137. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.283>.
- [158] M. Baker, Defining pathways for realizing the revolutionary potential of high entropy alloys: a TMS accelerator study, 2021. <https://www.tms.org/HEApathways%0Ahttps://www.tms.org/HEApathways%0Ahttps://drive.google.com/file/d/14TJOGnwaW4Q7MGWyXoBskWwlfA2zHpQU/view?usp=sharing>.
- [159] R. Liu, H. Chen, K. Zhao, Y. Qin, B. Jiang, T. Zhang, G. Sha, X. Shi, C. Uher, W. Zhang, L. Chen, Entropy as a gene-like performance indicator promoting thermoelectric materials, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.1002/adma.201702712>.
- [160] J.L. Braun, C.M. Rost, M. Lim, A. Giri, D.H. Olson, G.N. Kotsonis, G. Stan, D.W. Brenner, J.P. Maria, P.E. Hopkins, Charge-induced disorder controls the thermal conductivity of entropy-stabilized oxides, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1002/adma.201805004>.
- [161] Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu, Microstructures and properties of high-entropy alloys, *Prog. Mater. Sci.* 61 (2014) 1–93. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>.
- [162] A.J. Wright, C. Huang, M.J. Walock, A. Ghoshal, M. Murugan, J. Luo, Sand corrosion, thermal expansion, and ablation of medium- and high-entropy compositionally complex fluorite oxides, *J. Am. Ceram. Soc.* 104 (2021) 448–462. <https://doi.org/10.1111/jace.17448>.
- [163] K.G. Pradeep, C.C. Tasan, M.J. Yao, Y. Deng, H. Springer, D. Raabe, Non-equiatomic high entropy alloys: Approach towards rapid alloy screening and property-oriented design, *Mater. Sci. Eng. A.* 648 (2015) 183–192. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.09.010>.
- [164] J.W. Yeh, Recent progress in high-entropy alloys, *Ann. Chim. Sci. Des Mater.* 31 (2006) 633–648. http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:38042167.
- [165] D.B. Miracle, O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Mater.* 122 (2017) 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.
- [166] O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle, Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys, *Intermetallics*. 19 (2011) 698–706. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.01.004>.
- [167] Z. Li, K.G. Pradeep, Y. Deng, D. Raabe, C.C. Tasan, Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength–ductility trade-off, *Nature*. 534 (2016) 227–230. <https://doi.org/10.1038/nature17981>.

- [168] A. Perrin, M. Sorescu, M.T. Burton, D.E. Laughlin, M. McHenry, The role of compositional tuning of the distributed exchange on magnetocaloric properties of high-entropy alloys, *JOM*. 69 (2017) 2125–2129. <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2523-3>.
- [169] P. Koželj, S. Vrtnik, A. Jelen, S. Jazbec, Z. Jagličić, S. Maiti, M. Feuerbacher, W. Steurer, J. Dolinšek, Discovery of a superconducting high-entropy alloy, *Phys. Rev. Lett.* 113 (2014) 107001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.107001>.
- [170] K.R. Cardoso, V. Roche, A.M. Jorge Jr, F.J. Antiqueira, G. Zepon, Y. Champion, Hydrogen storage in MgAlTiFeNi high entropy alloy, *J. Alloys Compd.* 858 (2021) 158357. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158357>.
- [171] F.G. Coury, P. Wilson, K.D. Clarke, M.J. Kaufman, A.J. Clarke, High-throughput solid solution strengthening characterization in high entropy alloys, *Acta Mater.* 167 (2019) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.01.029>.
- [172] G. Bertoli, V.G.L. Sousa, D. A. Santana, L.B. Otani, C.S. Kiminami, F.G. Coury, Phase equilibria of VCrMnFeCo high entropy alloys, *J. Alloys Compd.* 903 (2022) 163950. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163950>.
- [173] A.G.W. Cameron, Atom: an odyssey from the big bang to life on earth and beyond, *Phys. Today*. 54 (2001) 53–54. <https://doi.org/10.1063/1.1420514>.
- [174] R.Z. Zhang, F. Gucci, H. Zhu, K. Chen, M.J. Reece, Data-driven design of ecofriendly thermoelectric high-entropy sulfides, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 13027–13033. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02379>.
- [175] S. Jiang, T. Hu, J. Gild, N. Zhou, J. Nie, M. Qin, T. Harrington, K. Vecchio, J. Luo, A new class of high-entropy perovskite oxides, *Scr. Mater.* 142 (2018) 116–120. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.08.040>.
- [176] P. Sarker, T. Harrington, C. Toher, C. Oses, M. Samiee, J.-P. Maria, D.W. Brenner, K.S. Vecchio, S. Curtarolo, High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors, *Nat. Commun.* 9 (2018) 4980. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07160-7>.
- [177] K. Lin, Z. Wang, Multiscale mechanics and molecular dynamics simulations of the durability of fiber-reinforced polymer composites, *Commun. Mater.* 4 (2023) 66. <https://doi.org/10.1038/s43246-023-00391-2>.
- [178] Z. Rák, J.P. Maria, D.W. Brenner, Evidence for Jahn-Teller compression in the (Mg,Co,Ni,Cu,Zn)O entropy-stabilized oxide: a DFT study, *Mater. Lett.* 217 (2018) 300–303. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.01.111>.
- [179] Z. Rak, C.M. Rost, M. Lim, P. Sarker, C. Toher, S. Curtarolo, J.P. Maria, D.W. Brenner, Charge compensation and electrostatic transferability in three entropy-

- stabilized oxides: results from density functional theory calculations, *J. Appl. Phys.* 120 (2016) 095105. <https://doi.org/10.1063/1.4962135>.
- [180] C.M. Rost, Z. Rak, D.W. Brenner, J. Maria, Local structure of the $\text{Mg}_x\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{Cu}_x\text{Zn}_x\text{O}$ ($x = 0.2$) entropy-stabilized oxide: an EXAFS study, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 2732–2738. <https://doi.org/10.1111/jace.14756>.
- [181] D. Berardan, A.K. Meena, S. Franger, C. Herrero, N. Dragoe, Controlled Jahn-Teller distortion in $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ -based high entropy oxides, *J. Alloys Compd.* 704 (2017) 693–700. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.070>.
- [182] F.Z. Dai, B. Wen, Y. Sun, H. Xiang, Y. Zhou, Theoretical prediction on thermal and mechanical properties of high entropy $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$ by deep learning potential, *J. Mater. Sci. Technol.* 43 (2020) 168–174. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.01.005>.
- [183] J. Chen, W. Liu, J. Liu, X. Zhang, M. Yuan, Y. Zhao, J. Yan, M. Hou, J. Yan, M. Kunz, N. Tamura, H. Zhang, Z. Yin, Stability and compressibility of cation-doped high-entropy oxide MgCoNiCuZnO_5 , *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 17735–17744. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04992>.
- [184] B. Zhao, D. Wang, G. Qi, Z. Ding, Z. Wei, Enhancing hardness-toughness synergy through entropy gain effects: implications for ceramic cutting tool materials, *J. Alloys Compd.* 1005 (2024) 176131. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176131>.
- [185] Z. Meng, J. Hou, C. Cheng, B. Ren, Y. Miao, W. Ji, Probing the thermophysical property mechanism of Mg^{2+} -doped high-entropy oxide ceramics, *Ceram. Int.* 50 (2024) 46364–46376. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.08.480>.
- [186] C.J. Leverant, J.A. Harvey, Accelerating the discovery of new, single phase high entropy ceramics via active learning, *Chem. Mater.* 36 (2024) 10994–11003. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c00303>.
- [187] J. Tölke, M. Krafczyk, Teraflop computing on a desktop PC with GPUs for 3D CFD, *Int. J. Comput. Fluid Dyn.* 22 (2008) 443–456. <https://doi.org/10.1080/10618560802238275>.
- [188] C. Kittel, Introduction to solid state physics 8th edition, Technology. 108 (2003) 1175–1204. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.1175>.
- [189] M. Perrut, Thermodynamic modeling by the calphad method and its applications to innovative materials, *J. AerospaceLab.* (2015) 1–11. <https://hal.science/hal-01193159>
- [190] O.N. Senkov, C. Zhang, A.L. Pilchak, E.J. Payton, C. Woodward, F. Zhang, CALPHAD-aided development of quaternary multi-principal element refractory alloys based on NbTiZr, *J. Alloys Compd.* 783 (2019) 729–742.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.325>.

- [191] I. Pérez, I. Moreno-Ventas, R. Parra, G. Ríos, Post-mortem study of magnesio-chromite refractory used in the gas area of a submerged arc furnace for the copper-making process, *Boletín La Soc. Española Cerámica y Vidr.* 58 (2019) 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.12.001>.
- [192] I.M.V. Bravo, I.P. Pina, G.R. Ransanz, Electrofused magnesio-chromite: complex refractory material, *Rev. La Soc. Española Mineral.* 22 (2017) 89–90. https://www.semineral.es/websem/PdfServlet?mod=archivos&subMod=publicaciones&archivo=Macla22_089.pdf.
- [193] J. Selsing, Internal stresses in ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 44 (1961) 419–419. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1961.tb15475.x>.
- [194] B. Luchini, V.F. Sciuti, R.A. Angélico, R.B. Canto, V.C. Pandolfelli, Critical inclusion size prediction in refractory ceramics via finite element simulations, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.008>.
- [195] D.N. Zhang, L. Zhao, J.F. Wang, Y.L. Li, Electronic structures and the stability of MgO surface: density functional study, *Surf. Rev. Lett.* 22 (2015) 1550037. <https://doi.org/10.1142/S0218625X15500377>.
- [196] A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K.A. Persson, The MaterialsProject: a materials genome approach to accelerating materials innovation, *APL Mater.* 1 (2013) 011002. <https://doi.org/10.1063/1.4812323>.
- [197] Y. Fei, Thermal expansion, in: *Mineral Physics & Crystallography*, T.J. Ahrens (Ed.), 2013: pp. 29–44. <https://doi.org/10.1029/RF002p0029>.
- [198] M. Jong, W. Chen, T. Angsten, A. Jain, R. Notestine, A. Gamst, M. Sluiter, C.K. Ande, S. Zwaag, J.J. Plata, C. Toher, S. Curtarolo, G. Ceder, K.A. Persson, M. Asta, Charting the complete elastic properties of inorganic crystalline compounds, *Sci. Data.* 2 (2015) 150009. <https://doi.org/10.1038/sdata.2015.9>.
- [199] C.A. Brookes, B. Moxley, A pentagonal indenter for hardness measurements, *J. Phys. E.* 8 (1975) 456–460. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/8/6/010>.
- [200] C. Zener, The micro-mechanism of fracture, in: *American Society of Metals (Ed.), Fract. Met.*, Cleveland, USA, 1948: pp. 3–31.
- [201] A.N. Stroh, The formation of cracks as a result of plastic flow, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 223 (1954) 404–414. <https://doi.org/10.1098/rspa.1954.0124>.
- [202] R.J. Stokes, T.L. Johnston, C.H. Li, Further observations of stroh-cracks in magnesium oxide single crystals, *Philos. Mag.* 4 (1959) 137–138.

<https://doi.org/10.1080/14786435908238232>.

- [203] R.W. Armstrong, Dislocation pile-ups: from {110} cracking in MgO to model strength evaluations, *Mater. Sci. Eng. A*. 409 (2005) 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.04.060>.
- [204] A.S. Keh, Cracks due to the piling-up of dislocations on two intersecting slip planes in MgO crystals, *Acta Metall.* 7 (1959) 694–696. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(59\)90156-7](https://doi.org/10.1016/0001-6160(59)90156-7).
- [205] R.J. Stokes, T.L. Johnston, C.H. Li, Crack formation in magnesium oxide single crystals, *Philos. Mag.* 3 (1958) 718–725. <https://doi.org/10.1080/14786435808237008>.
- [206] L.L.H.C. Ferreira, Desenvolvimento de agregados eletrofundidos para utilização em refratários para a zona de queima de fornos de cimento, Universidade de São Paulo, 2006. <https://doi.org/10.11606/T.85.2006.tde-06062007-160239>.
- [207] O.H. Borges, F.G. Coury, D.N.F. Muche, V.C. Pandolfelli, Eco-friendly design of complex refractory aggregates as alternatives to the magnesia-chromite ones, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.06.023>.
- [208] J. Liu, H. Cai, S. Wu, X. Dang, M. Buyukada, F. Evrendilek, Thermodynamic equilibrium predictions of zinc volatilization, migration, and transformation during sludge co-incineration, *Water Environ. Res.* 91 (2019) 208–221. <https://doi.org/10.1002/wer.1031>.
- [209] C.B. Stoco, Y. Champion, F.G. Coury, G. Deffrennes, Genetic algorithm predictions validation by *in-situ* synchrotron X-ray diffraction [dataset], (2024) A genetic algorithm was developed to optimize High. <https://doi.org/https://doi.esrf.fr/10.15151/ESRF-ES-1550907943>.
- [210] J. Amodeo, S. Merkel, C. Tomas, P. Carrez, S. Korte-Kerzel, P. Cordier, J. Chevalier, Dislocations and plastic deformation in MgO crystals: a review, *Crystals*. 8 (2018) 240. <https://doi.org/10.3390/cryst8060240>.
- [211] L. Gurnani, U. Kumar, A. Mukhopadhyay, Coherency strain induced hardening in bulk polycrystalline ceramics: a case study with MgO-based “ceramic alloys,” *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 3473–3478. <https://doi.org/10.1111/jace.17049>.
- [212] L. Gurnani, A. Mukhopadhyay, Revealing a correlation between microstructure, stoichiometry, coherency strains and mechanical behavior of bulk polycrystalline oxide-based age hardened/toughened ceramic alloys, *Mater. Sci. Eng. A*. 854 (2022) 143810. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143810>.
- [213] R.E. Smallman, A.H.W. Ngan, Surfaces, grain boundaries and interfaces, in: *Mod. Phys. Metall.*, Elsevier, 2014: pp. 415–442. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08->

098204-5.00010-9.

- [214] S.J.S. Morris, Interface kinetics, grain-scale deformation, and polymorphism, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 45 (2017) 245–269. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-040610-133511>.
- [215] M. Akhlaghi, T. Steiner, S.R. Meka, E.J. Mittemeijer, Misfit-induced changes of lattice parameters in two-phase systems: coherent/incoherent precipitates in a matrix, *J. Appl. Crystallogr.* 49 (2016) 69–77. <https://doi.org/10.1107/S1600576715022608>.
- [216] E.J. Mittemeijer, Crystallography, in: *Fundam. Mater. Sci.*, Springer International Publishing, Cham, 2021: pp. 119–229. https://doi.org/10.1007/978-3-030-60056-3_4.
- [217] G.H. Meier, Interphase interfaces, in: *Thermodyn. Surfaces Interfaces Concepts Inorg. Mater.*, Cambridge University Press, 2014: pp. 128–147. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139047029.006>.
- [218] E.J. Mittemeijer, U. Welzel, *Modern diffraction methods*, Wiley, 2012. <https://doi.org/10.1002/9783527649884>.
- [219] R.A. Swalin, A.L. King, Thermodynamics of solids, *Am. J. Phys.* 30 (1962) 778. <https://doi.org/10.1119/1.1941797>.
- [220] D.M. Saylor, D.E. Mason, G.S. Rohrer, Experimental method for determining surface energy anisotropy and its application to magnesia, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 1226–1232. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01358.x>.
- [221] R. Delville, M. Verwerft, Quantitative microstructural analysis by correlative EPMA/EBSD/BSE electron microscopies applied to nuclear ceramic, *Microsc. Microanal.* 29 (2023) 78–85. <https://doi.org/10.1093/micmic/ozac028>.
- [222] D.G. Pearson, D. Canil, S.B. Shirey, Mantle samples included in volcanic rocks: xenoliths and diamonds, in: *Treatise on Geochemistry*, Elsevier, 2003: pp. 171–275. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/02005-3>.
- [223] M. Bakry, J. Li, X. Zeng, Evaluation of global niobium flow modeling and its market forecasting, *Front. Energy.* 17 (2023) 286–293. <https://doi.org/10.1007/s11708-022-0823-y>.
- [224] M. Gómez, J. Li, X. Zeng, Niobium: The unseen element - a comprehensive examination of its evolution, global dynamics, and outlook, *Resour. Conserv. Recycl.* 209 (2024) 107744. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107744>.
- [225] F.T. Silveira, A. Leitner, Embracing green practices: RHI Magnesita's innovative pathway to refractory recycling, in: *ABM Proc.*, Editora Blucher, São Paulo, 2023: pp. 3081–3094. <https://doi.org/10.5151/2594-5327-40026>.

- [226] M. Nath, T. Xu, V.C. Pandolfelli, O.H. Borges, N. Liao, Y. Li, Stabilizing Cr³⁺ in a mixture of solid solution phases for high-temperature applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 44 (2024) 4121–4129. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.12.088>.
- [227] S. Mandal, M.K. Mahapatra, Use of dilatometer to screen refractory raw materials, *Int. J. Ceram. Eng. Sci.* 4 (2022) 47–52. <https://doi.org/10.1002/ces2.10113>.
- [228] O.H. Borges, C.G. Aneziris, V.C. Pandolfelli, Assessing and tailoring the dilatometric profile of novel chromium-free refractory raw materials, *J. Am. Ceram. Soc.* (2025). <https://doi.org/10.1111/jace.20271>.
- [229] D.R. Stull, Vapor pressure of pure substances: organic and inorganic compounds, *Ind. Eng. Chem.* 39 (1947) 517–540. <https://doi.org/10.1021/ie50448a022>.
- [230] R.H. Lamoreaux, D.L. Hildenbrand, L. Brewer, High-temperature vaporization behavior of oxides: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd, and Hg, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 16 (1987) 419–443. <https://doi.org/10.1063/1.555799>.
- [231] O.H. Borges, F.G. Coury, N. Brachhold, C.G. Aneziris, V.C. Pandolfelli, Designing eco-friendly alternative microstructures for magnesia-chromium aggregates, *J. Am. Ceram. Soc.* (2024). <https://doi.org/10.1111/jace.20084>.
- [232] D. Gouvêa, Thermodynamic of solid-state sintering: contributions of grain boundary energy, *J. Eur. Ceram. Soc.* 44 (2024) 116677. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.116677>.
- [233] Z.H. Shui, R. Zhang, W. Chen, D.X. Xuan, Effects of mineral admixtures on the thermal expansion properties of hardened cement paste, *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 1761–1767. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.02.012>.
- [234] S. Ghabezloo, Effect of porosity on the thermal expansion coefficient, *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 1796–1798. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.006>.
- [235] O.H. Borges, A.L.F. Cardoso, M.H. Moreira, R.F. Klein-Gunnewiek, V.C. Pandolfelli, Conventional and microwave-assisted sintering of ZnO-containing CAC-bonded alumina-based refractory castables, *J. Eur. Ceram. Soc.* 43 (2023) 6562–6570. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.06.063>.
- [236] J.A.P. Sardelli, O.H. Borges, C.P. Neto, V.C. Pandolfelli, Is the *in-situ* ZnAl₂O₄ formation an alternative for magnesia-alumina spinel zero-carbon shaped refractories?, *Ceram. Int.* (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.119>.
- [237] U.S. Department of Labor - Occupational Safety and Health Administration, Occupational Safety and Health Standards, 29th Code of Federal Regulations, § 1910, (2024). www.osha.gov/laws-regs/regulations/standardnumber/1910.
- [238] International Energy Agency, World energy outlook 2024, Paris, 2024.

<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2024>.

- [239] D. Vitiello, B.N. Ali, N.T. Doyen, T. Tonnesen, L. Laím, L. Rebouillat, D.S. Smith, Thermal conductivity of insulating refractory materials: comparison of steady-state and transient measurement methods, *Open Ceram.* 6 (2021) 100118. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100118>.
- [240] T. Uhlířová, P. Šimonová, W. Pabst, Modeling of elastic properties and conductivity of partially sintered ceramics with duplex microstructure and different grain size ratio, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 2946–2956. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.01.053>.
- [241] F. Monteverde, M. Gaboardi, Entropy-driven expansion of the thermodynamic stability of compositionally complex spinel oxides, *J. Eur. Ceram. Soc.* 44 (2024) 7704–7715. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.05.028>.
- [242] T.Z. Ward, R.P. Wilkerson, B.L. Musicó, A. Foley, M. Brahlek, W.J. Weber, K.E. Sickafus, A.R. Mazza, High entropy ceramics for applications in extreme environments, *J. Phys. Mater.* 7 (2024) 021001. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/ad2ec5>.
- [243] S. Mandal, C.J. Dileep Kumar, D. Kumar, K. Syed, M. Van Ende, I. Jung, S.C. Finkeldei, W.J. Bowman, Designing environment-friendly chromium-free spinel-periclase-zirconia refractories for Ruhrstahl Heraeus degasser, *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 7095–7114. <https://doi.org/10.1111/jace.17402>.
- [244] P.I.B.G.B. Pelissari, R.A. Angélico, V.R. Salvini, D.O. Vivaldini, V.C. Pandolfelli, Analysis and modeling of the pore size effect on the thermal conductivity of alumina foams for high temperature applications, *Ceram. Int.* 43 (2017) 13356–13363. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.035>.
- [245] M. G. Holland, Analysis of Lattice Thermal Conductivity, *Phys. Rev.* 132 (1963) 2461. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.132.2461>
- [246] T. Prohaska, J. Irrgeher, J. Benefield, J.K. Böhlke, L.A. Chesson, T.B. Coplen, T. Ding, P.J.H. Dunn, M. Gröning, N.E. Holden, H.A.J. Meijer, H. Moossen, A. Possolo, Y. Takahashi, J. Vogl, T. Walczyk, J. Wang, M.E. Wieser, S. Yoneda, X.K. Zhu, J. Meija, Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 94 (2022) 573–600. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603>.
- [247] H. Wang, G. Simmons, Elasticity of some mantle crystal structures: 1. Pleonaste and hercynite spinel, *J. Geophys. Res.* 77 (1972) 4379–4392. <https://doi.org/10.1029/JB077i023p04379>.
- [248] H.H. Kora, M. Taha, A. Abdelwahab, A.A. Farghali, S.I. El-dek, Effect of pressure on the geometric, electronic structure, elastic, and optical properties of the normal spinel MgFe_2O_4 : a first-principles study, *Mater. Res. Express.* 7 (2020) 106101.

<https://doi.org/10.1088/2053-1591/abc049>.

- [249] A. Yoneda, Pressure derivatives of elastic constants of single crystal MgO and MgAl_2O_4 , *J. Phys. Earth.* 38 (1990) 19–55. <https://doi.org/10.4294/jpe1952.38.19>.
- [250] M. Catti, F.F. Fava, C. Zicovich, R. Dovesi, High-pressure decomposition of MCr_2O_4 spinels ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Zn}$) by ab initio methods, *Phys. Chem. Miner.* 26 (1999) 389–395. <https://doi.org/10.1007/s002690050199>.
- [251] H.J. Reichmann, Sound velocities and elastic constants of ZnAl_2O_4 spinel and implications for spinel-elasticity systematics, *Am. Mineral.* 91 (2006) 1049–1054. <https://doi.org/10.2138/am.2006.2122>.
- [252] J.P. Singh, Effect of ZrO_2 inclusions on fracture properties of MgCr_2O_4 , *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 2685–2690. <https://doi.org/10.1007/BF01086457>.
- [253] M.D. Scafetta, Z. Yang, S.R. Spurgeon, M.E. Bowden, T.C. Kaspar, S.M. Heald, S.A. Chambers, Epitaxial growth and atomic arrangement in Fe_2CrO_4 on crystal symmetry matched (001) MgAl_2O_4 , *J. Vac. Sci. Technol. A.* 37 (2019) 031511. <https://doi.org/10.1116/1.5093537>.
- [254] D. Lévy, G. Artioli, Thermal expansion of chromites and zinc spinels, *Mater. Sci. Forum.* 278–281 (1998) 390–395. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.278-281.390>.
- [255] D. Levy, V. Diella, M. Dapiaggi, A. Sani, M. Gemmi, A. Pavese, Equation of state, structural behaviour and phase diagram of synthetic MgFe_2O_4 as a function of pressure and temperature, *Phys. Chem. Miner.* 31 (2004) 122–129. <https://doi.org/10.1007/s00269-004-0380-4>.
- [256] I. Zaplatynsky, Thermal expansion of some nickel and cobalt spinels and their solid solutions, Cleveland, USA, 1971. <https://ntrs.nasa.gov/citations/19710007845>
- [257] M. Kim, J. Kang, J. Kim, J. Kim, Corrosion protection oxide scale formed on surface of Fe-Ni-M ($\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Cu}$) inert anode for molten salt electrolysis, *Materials (Basel)*. 15 (2022) 719. <https://doi.org/10.3390/ma15030719>.

APÊNDICE 1

Composição da fase líquida do MA-6C calculada por simulação termodinâmica.

Temperatura (°C)	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	NaAlO ₂	CaO	MgO
(%-p)						
1200	0,30	3,79	53,12	39,99	1,44	1,37
1210	0,29	4,01	53,31	39,36	1,56	1,47
1220	0,28	4,26	53,49	38,70	1,69	1,58
1230	0,28	4,53	53,67	37,99	1,85	1,69
1240	0,27	4,83	53,85	37,22	2,02	1,82
1250	0,26	5,18	54,01	36,38	2,21	1,95
1260	0,26	5,58	54,16	35,47	2,44	2,10
1270	0,25	6,07	54,28	34,44	2,70	2,26
1280	0,24	6,65	54,37	33,27	3,01	2,45
1290	0,23	7,38	54,40	31,93	3,40	2,66
1300	0,22	8,30	54,35	30,36	3,87	2,90
1310	0,21	9,50	54,16	28,47	4,47	3,20
1320	0,20	11,16	53,73	26,09	5,26	3,57
1330	0,19	13,53	52,90	23,01	6,32	4,05
1340	0,19	15,44	51,92	20,98	7,06	4,41
1350	0,20	16,25	51,13	20,62	7,26	4,55
1360	0,21	17,11	50,30	20,25	7,46	4,68
1370	0,22	18,02	49,44	19,86	7,65	4,81
1380	0,24	19,00	48,55	19,45	7,84	4,92
1390	0,25	20,03	47,63	19,03	8,02	5,03
1400	0,26	21,13	46,68	18,60	8,20	5,12
1410	0,28	22,27	45,70	18,16	8,38	5,21
1420	0,29	23,46	44,71	17,72	8,54	5,27
1430	0,31	24,69	43,70	17,26	8,70	5,33
1440	0,32	25,95	42,69	16,81	8,86	5,37
1450	0,33	27,23	41,68	16,36	9,00	5,40
1460	0,34	28,52	40,67	15,91	9,14	5,42
1470	0,36	29,81	39,66	15,46	9,28	5,43
1480	0,37	31,10	38,67	15,03	9,41	5,43
1490	0,37	32,38	37,69	14,59	9,54	5,42
1500	0,38	33,65	36,71	14,17	9,67	5,41

Composição da fase líquida do MA-6A calculada por simulação termodinâmica.

Temperatura (°C)	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	NaAlO ₂	CaO	MgO
	(%-p)					
1200	0,30	3,48	53,21	40,78	0,70	1,53
1210	0,29	3,63	53,43	40,30	0,69	1,65
1220	0,29	3,80	53,64	39,81	0,68	1,78
1230	0,28	3,98	53,85	39,29	0,67	1,92
1240	0,28	4,17	54,07	38,75	0,67	2,06
1250	0,27	4,38	54,29	38,19	0,66	2,22
1260	0,26	4,61	54,50	37,60	0,65	2,38
1270	0,26	4,86	54,72	36,98	0,63	2,55
1280	0,25	5,13	54,93	36,33	0,62	2,74
1290	0,24	5,43	55,14	35,64	0,61	2,94
1300	0,23	5,77	55,34	34,90	0,60	3,15
1310	0,23	6,14	55,54	34,12	0,58	3,39
1320	0,22	6,57	55,72	33,28	0,57	3,64
1330	0,21	7,05	55,89	32,37	0,55	3,92
1340	0,20	7,60	56,04	31,39	0,54	4,23
1350	0,19	8,23	56,15	30,33	0,52	4,58
1360	0,18	8,97	56,22	29,16	0,50	4,97
1370	0,18	9,70	56,13	28,18	0,48	5,34
1380	0,18	10,34	55,83	27,55	0,47	5,63
1390	0,18	10,90	55,41	27,18	0,47	5,86
1400	0,19	11,44	54,92	26,92	0,46	6,07
1410	0,20	12,02	54,41	26,65	0,46	6,27
1420	0,21	12,65	53,87	26,35	0,45	6,48
1430	0,21	13,34	53,28	26,03	0,45	6,68
1440	0,23	14,11	52,64	25,69	0,44	6,89
1450	0,24	14,96	51,95	25,31	0,44	7,10
1460	0,25	15,93	51,18	24,90	0,43	7,31
1470	0,26	17,04	50,32	24,43	0,42	7,52
1480	0,27	18,32	49,34	23,91	0,42	7,73
1490	0,29	19,80	48,25	23,32	0,41	7,93
1500	0,31	21,48	47,02	22,67	0,40	8,12

Composição da fase líquida do ZA-6C calculada por simulação termodinâmica.

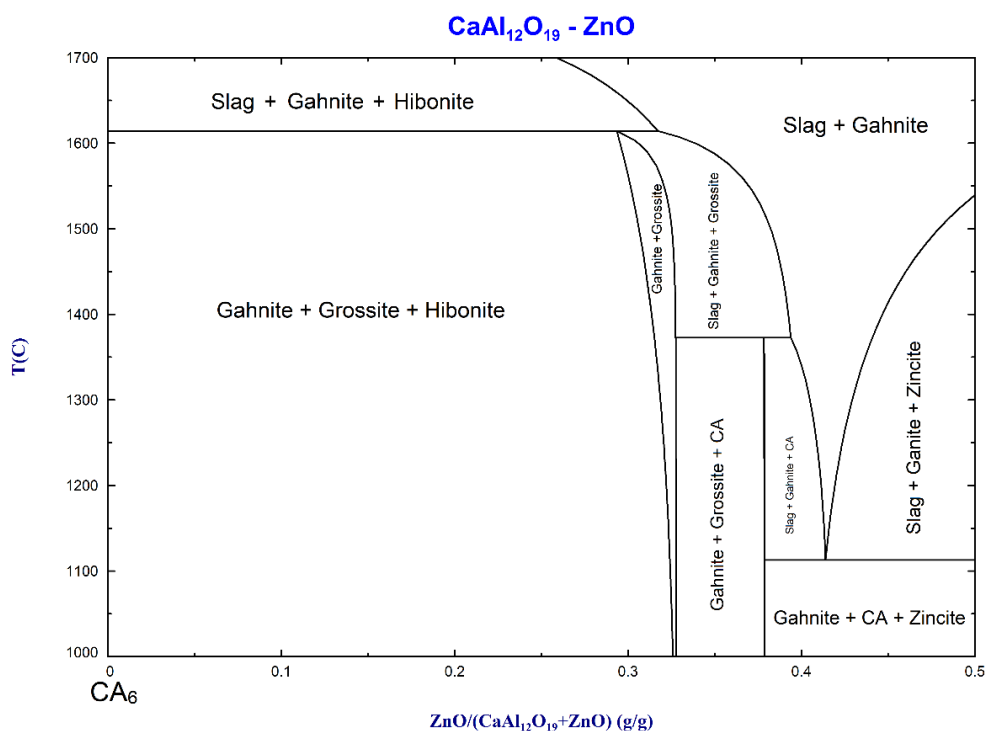
Temperatura (°C)	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	NaAlO ₂	CaO	ZnO
(%-p)						
1160	0,71	9,47	43,40	28,62	16,82	0,98
1170	0,71	10,33	43,08	27,42	17,37	1,09
1180	0,71	11,29	42,70	26,16	17,92	1,22
1190	0,70	12,35	42,26	24,88	18,45	1,36
1200	0,68	13,49	41,76	23,60	18,95	1,52
1210	0,67	14,69	41,22	22,32	19,41	1,69
1220	0,65	15,94	40,65	21,06	19,84	1,87
1230	0,62	17,22	40,05	19,83	20,22	2,06
1240	0,60	18,52	39,44	18,63	20,56	2,25
1250	0,57	19,82	38,81	17,47	20,87	2,46
1260	0,53	21,12	38,19	16,34	21,15	2,67
1270	0,50	22,40	37,57	15,24	21,41	2,89
1280	0,46	23,66	36,95	14,16	21,65	3,12
1290	0,43	24,86	36,34	13,18	21,84	3,34
1300	0,43	25,75	35,75	12,95	21,61	3,51
1310	0,42	26,69	35,13	12,72	21,37	3,68
1320	0,42	27,68	34,47	12,47	21,11	3,86
1330	0,41	28,71	33,77	12,21	20,84	4,05
1340	0,40	29,80	33,04	11,95	20,56	4,26
1350	0,39	30,92	32,27	11,67	20,27	4,48
1360	0,38	32,08	31,47	11,39	19,97	4,71
1370	0,37	33,26	30,65	11,11	19,66	4,95
1380	0,35	34,45	29,82	10,81	19,35	5,21
1390	0,34	35,64	28,98	10,52	19,05	5,48
1400	0,32	36,82	28,13	10,22	18,75	5,75
1410	0,31	37,98	27,29	9,92	18,46	6,03
1420	0,30	39,12	26,45	9,62	18,18	6,32
1430	0,29	40,24	25,61	9,33	17,92	6,62
1440	0,28	41,33	24,79	9,03	17,66	6,92
1450	0,27	42,39	23,97	8,73	17,42	7,23
1460	0,26	43,44	23,15	8,43	17,18	7,54
1470	0,25	44,47	22,34	8,13	16,96	7,86
1480	0,25	45,48	21,52	7,82	16,74	8,18
1490	0,24	46,50	20,70	7,52	16,54	8,51
1500	0,23	47,50	19,87	7,20	16,34	8,85

Composição da fase líquida do ZA-6A calculada por simulação termodinâmica.

Temperatura (°C)	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	NaAlO ₂ (%-p)	CaO	ZnO
1080	0,04	3,73	58,95	35,56	0,62	1,10
1090	0,04	3,82	58,89	35,48	0,62	1,15
1100	0,05	3,91	58,82	35,39	0,62	1,21
1110	0,05	4,00	58,75	35,31	0,62	1,28
1120	0,05	4,10	58,68	35,22	0,62	1,34
1130	0,05	4,20	58,60	35,12	0,62	1,41
1140	0,05	4,30	58,52	35,03	0,62	1,48
1150	0,06	4,41	58,44	34,93	0,61	1,55
1160	0,06	4,52	58,36	34,83	0,61	1,62
1170	0,06	4,63	58,27	34,73	0,61	1,70
1180	0,06	4,75	58,18	34,62	0,61	1,77
1190	0,07	4,87	58,09	34,51	0,61	1,85
1200	0,07	5,00	58,00	34,40	0,61	1,94
1210	0,07	5,13	57,90	34,28	0,60	2,02
1220	0,08	5,26	57,79	34,16	0,60	2,11
1230	0,08	5,40	57,69	34,03	0,60	2,20
1240	0,08	5,55	57,58	33,90	0,60	2,30
1250	0,08	5,70	57,46	33,76	0,60	2,39
1260	0,09	5,86	57,34	33,62	0,59	2,49
1270	0,09	6,03	57,22	33,48	0,59	2,60
1280	0,09	6,20	57,09	33,32	0,59	2,70
1290	0,10	6,38	56,96	33,17	0,59	2,82
1300	0,10	6,57	56,82	33,00	0,58	2,93
1310	0,10	6,77	56,67	32,83	0,58	3,05
1320	0,11	6,97	56,52	32,66	0,58	3,17
1330	0,11	7,19	56,36	32,47	0,57	3,30
1340	0,11	7,42	56,19	32,28	0,57	3,43
1350	0,12	7,66	56,01	32,07	0,57	3,57
1360	0,12	7,92	55,83	31,86	0,56	3,71
1370	0,12	8,19	55,63	31,64	0,56	3,86
1380	0,13	8,48	55,43	31,40	0,56	4,01
1390	0,13	8,78	55,21	31,16	0,55	4,17
1400	0,13	9,11	54,97	30,89	0,55	4,34
1410	0,14	9,47	54,72	30,62	0,54	4,52
1420	0,14	9,85	54,45	30,32	0,54	4,71
1430	0,14	10,26	54,15	30,00	0,53	4,91
1440	0,15	10,72	53,83	29,66	0,53	5,12
1450	0,15	11,22	53,47	29,29	0,52	5,35
1460	0,15	11,78	53,08	28,88	0,51	5,6
1470	0,16	12,40	52,63	28,44	0,51	5,87
1480	0,16	13,13	52,12	27,94	0,50	6,16
1490	0,16	13,97	51,52	27,37	0,49	6,50
1500	0,16	14,98	50,79	26,71	0,48	6,88

APÊNDICE 2

Diagrama de fases pseudo-binário de ZnO - CA_6 , calculado usando o software FactSage (FToxid e FTPS, v 6.4, CRCT, Canadá).

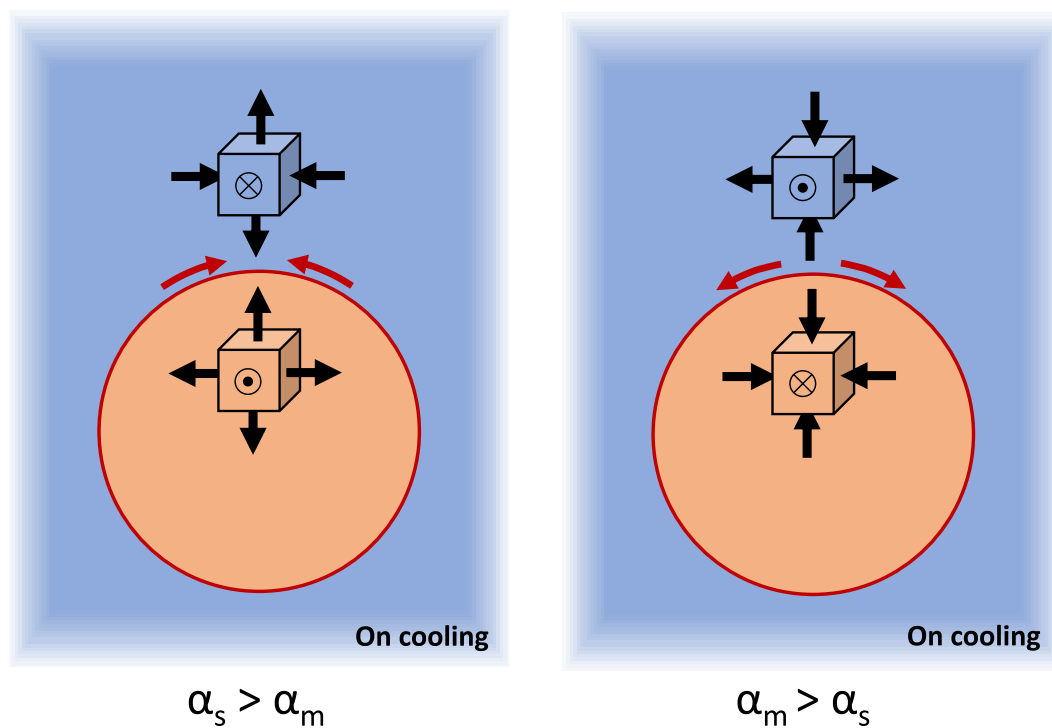


Parâmetros da célula unitária da fase hibonita, medidos por refinamento de Rietveld.

Formulação	Parâmetros a e b (Å)	Parâmetro c (Å)
EF – 1150	5,612	22,132
EF – 1300	5,607	22,124
EF – 1500	5,618	22,130
MW – 1150	5,602	22,142
MW – 1200	5,611	22,136
MW – 1280	5,617	22,137
MW – 1500	5,609	22,128
MW – 1700	5,622	22,147

APÊNDICE 3

Representação esquemática da tensão gerada durante o processo de resfriamento na matriz (azul) e em uma fase esférica secundária (vermelha) dependendo de seus coeficientes de expansão térmica (α_m e α_s , respectivamente).



APÊNDICE 4

O diâmetro crítico da segunda fase necessário para induzir trincas em uma matriz de MgO devido ao desajuste de expansão térmica (estimado utilizando a equação proposta por Luchini *et al.* [194]) foi calculado com base nas propriedades da periclásio e dos constituintes simples presentes na fase espinélio complexa do AEMC, que, de acordo com os cálculos termodinâmicos, eram compostos por 76 %-p de MgCr_2O_4 , 12 %-p de FeCr_2O_4 , 8 %-p de MgAl_2O_4 , 2 %-p de FeAl_2O_4 e 2 %-p de MgFe_2O_4 . A tabela abaixo resume as propriedades dessas fases e as respectivas referências bibliográficas.

Fase pura	MgO	FeAl ₂ O ₄	MgFe ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄	MgCr ₂ O ₄	FeCr ₂ O ₄
Energia de superfície (γ_s) [J.m ⁻²]	1,80 Ref. [195]	-	-	-	-	-
Densidade (ρ) [g.cm ⁻³]	3,63 Ref. [196]	4,30 Ref. [196]	4,42 Ref. [196]	3,58 Ref. [196]	4,37 Ref. [196]	5,04 Ref. [196]
Massa molar (χ) [g.mol ⁻¹]	40,3 Ref. [246]	173,8 Ref. [246]	200,0 Ref. [246]	142,3 Ref. [246]	192,3 Ref. [246]	223,8 Ref. [246]
Módulo elástico (E) [GPa]	151,0 Ref. [198]	210,3 Ref. [247]	164,0 Ref. [248]	197,9 Ref. [249]	197,3 Ref. [250]	203,3 Ref. [251]
Coeficiente de Poisson (ν) [-]	0,19 Ref. [198]	0,30 Ref. [247]	0,28 Ref. [248]	0,27 Ref. [198]	0,26 Ref. [252]	0,31 Ref. [253]
Coeficiente de dilatação térmica linear (α) até 1000 °C [°C ⁻¹]	1,58 x 10 ⁻⁵ Ref. [197]	1,15 x 10 ⁻⁵ Ref. [197]	1,54 x 10 ⁻⁵ Ref. [197]	0,98 x 10 ⁻⁵ Ref. [197]	0,95 x 10 ⁻⁵ Ref. [197]	0,85 x 10 ⁻⁵ Ref. [197]

Adicionalmente, a regra das misturas foi utilizada para estimar o módulo de elasticidade (E), enquanto a lei de Vegard foi aplicada para avaliar o coeficiente de expansão térmica linear (α) e o coeficiente de Poisson (ν) da fase espinélio complexa, considerando, no primeiro caso, a fração volumétrica e, no segundo, a fração molar de cada constituinte individual, conforme predito pelos cálculos do FactSage (v6.4) e descrito anteriormente. Veja os cálculos seguir.

$$E_{\text{espinélio complexo}} \approx \sum_i \left(\frac{\frac{M_i}{\rho_i}}{\sum_j \frac{M_j}{\rho_j}} \times E_i \right) = 198 \text{ GPa}$$

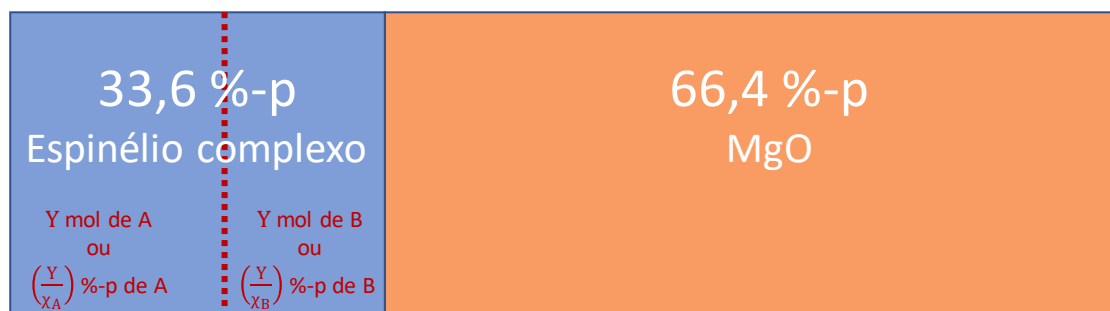
$$\alpha_{\text{espinélio complexo}} \approx \sum_i \left(\frac{\frac{M_i}{\chi_i}}{\sum_j \frac{M_j}{\chi_j}} \times \alpha_i \right) = 0.96 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\nu_{\text{espinélio complexo}} \approx \sum_i \left(\frac{\frac{M_i}{\chi_i}}{\sum_j \frac{M_j}{\chi_j}} \times \nu_i \right) = 0.27$$

Onde M_i , ρ_i , E_i , χ , α_i , e ν_i são, respectivamente, a fração mássica [%-p], densidade [g.cm⁻³], módulo de elasticidade [GPa], massa molar [g.mol⁻¹], coeficiente de expansão térmica linear [°C⁻¹] e coeficiente de Poisson [-] do i-ésimo constituinte.

APÊNDICE 5

Os sistemas atóxicos alternativos avaliados neste trabalho foram formulados com 66,4 %-p de MgO (M 30, >97%-p, RHI Magnesita, Áustria) e outros óxidos [NiO (Óxido de Níquel Preto, PA, Metalloys & Chemicals, Brasil), Ni₂O₃ (Óxido de Níquel Verde, PA, Metalloys & Chemicals, Brasil), Al₂O₃ (CT3000SG, Almatís, Alemanha), Fe₂O₃ (Hematita, PA, Fermag, Brasil), FeO (produzido a partir do tratamento térmico de Fe₂O₃ em atmosfera redutora por 10 h a 1400 °C), ZnO (grau analítico, Basile Química, Brasil)] na quantidade correta para produzir 33,6 %-p de uma mistura equimolar de 2, 3 ou 4 espinélio. Uma ilustração esquemática dessa configuração composicional em percentual em massa pode ser vista na figura abaixo. Vale destacar que a fração da fase espinélio complexa (33,6 %-p do total) é uma mistura equimolar com compostos de espinélio distintos (como MgAl₂O₄, ZnFe₂O₄, entre outros), de modo que seu conteúdo em massa varia dependendo da massa molar de cada composto de espinélio.



A classificação das 154 composições avaliadas considerou, entre outros parâmetros, o $\Delta\alpha \left(\frac{|\alpha_s - \alpha_m|}{\alpha_m} \right)$. Para isso, é essencial estimar o coeficiente de expansão térmica linear da fase espinélio complexa formada (α_s). A mesma abordagem utilizada para estimar essa propriedade para a fase espinélio no AEMC (lei de Vegard) foi aplicada. Contudo, em vez de avaliar os compostos de espinélio utilizando os dados de EDS como entrada para o software FactSage, a composição definida para cada sistema foi usada para realizar o cálculo termodinâmico, revelando assim o percentual em massa de cada composto de espinélio que compõe a fase espinélio complexa. A tabela abaixo resume os valores de α e da massa molar (χ) dos compostos de espinélio que poderiam ser formados nas composições analisadas neste trabalho, enquanto a equação

apresenta a lei de Vegard utilizada para estimar o α das fases espinélio complexas formadas. Consulte a referência [4] para verificar os valores de $\Delta\alpha$ para cada um dos sistemas simulados.

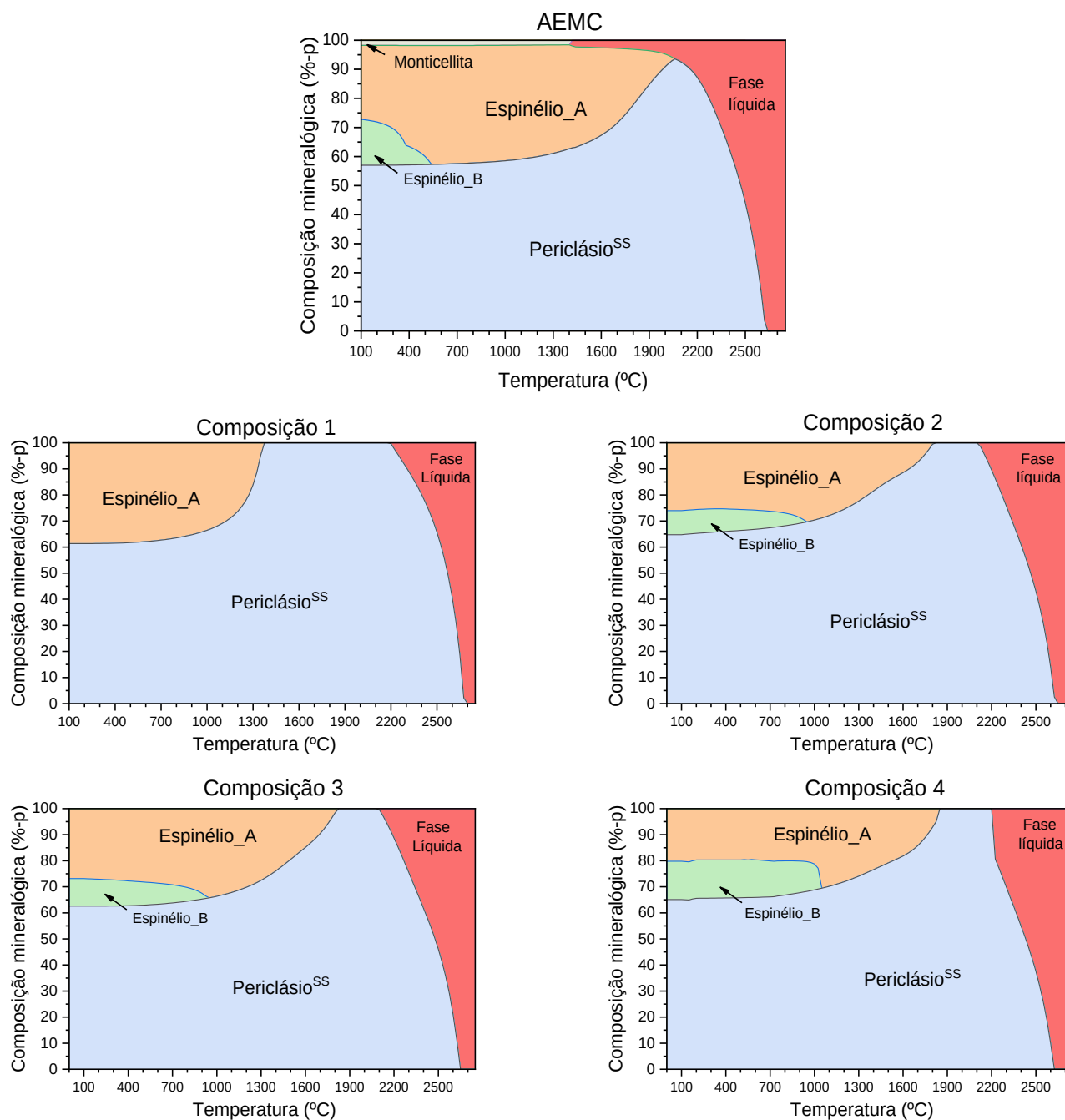
Fase pura	Massa molar (χ) [g.mol ⁻¹]	Coefficiente de dilatação térmica linear (α) até 1000 °C [°C ⁻¹]
ZnFe₂O₄	241,07 Ref. [246]	0,66 x 10 ⁻⁵ Ref. [254]
ZnAl₂O₄	183,34 Ref. [246]	0,64 x 10 ⁻⁵ Ref. [254]
FeAl₂O₄	173,80 Ref. [246]	1,15 x 10 ⁻⁵ Ref. [197]
MgFe₂O₄	199,99 Ref. [246]	1,54 x 10 ⁻⁵ Ref. [255]
MgAl₂O₄	142,26 Ref. [246]	0,98 x 10 ⁻⁵ Ref. [197]
Fe₃O₄	231,53 Ref. [246]	1,67 x 10 ⁻⁵ Ref. [197]
NiAl₂O₄	258,87 Ref. [246]	0,81 x 10 ⁻⁵ Ref. [256]
FeNi₂O₄	237,22 Ref. [246]	1,42 x 10 ⁻⁵ Ref. [257]

$$\alpha_{complex\ spinel} \approx \sum_i \left(\frac{\frac{M_i}{\chi_i}}{\sum_j \frac{M_j}{\chi_j}} \times \alpha_i \right)$$

Onde M_i , χ_i , e α_i são, respectivamente, a fração mássica [%-p] calculada pelo FactSage, a massa molar [g.mol⁻¹] e o coeficiente de expansão térmica linear [°C⁻¹] do i-ésimo constituinte.

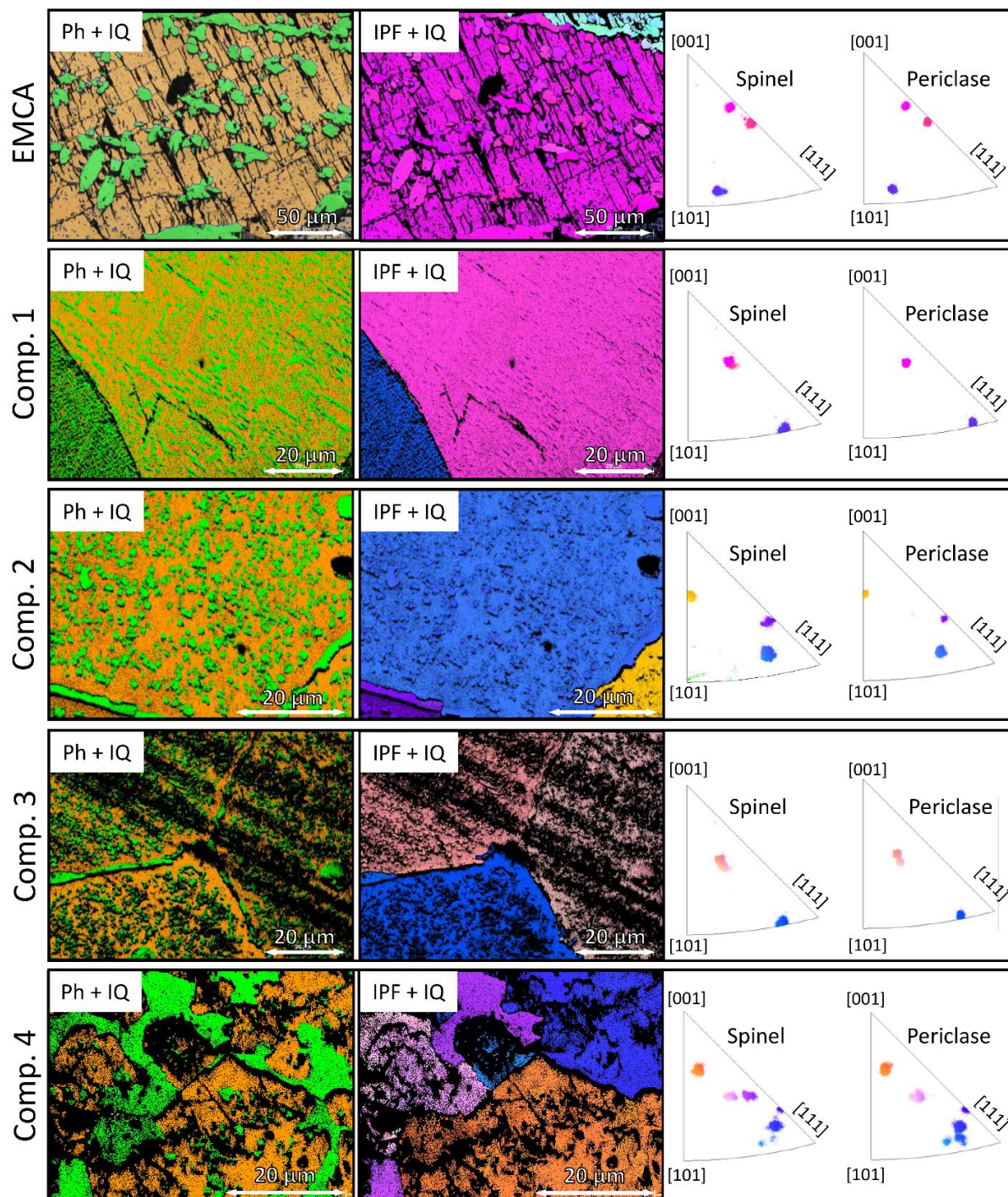
APÊNDICE 6

Diagramas de solidificação para as composições estudadas neste trabalho, que foram calculados utilizando o software baseado em termodinâmica FactSage (banco de dados FToxid e FactPS, versão 8.3) e considerando $pO_2 = 0,21$ atm.



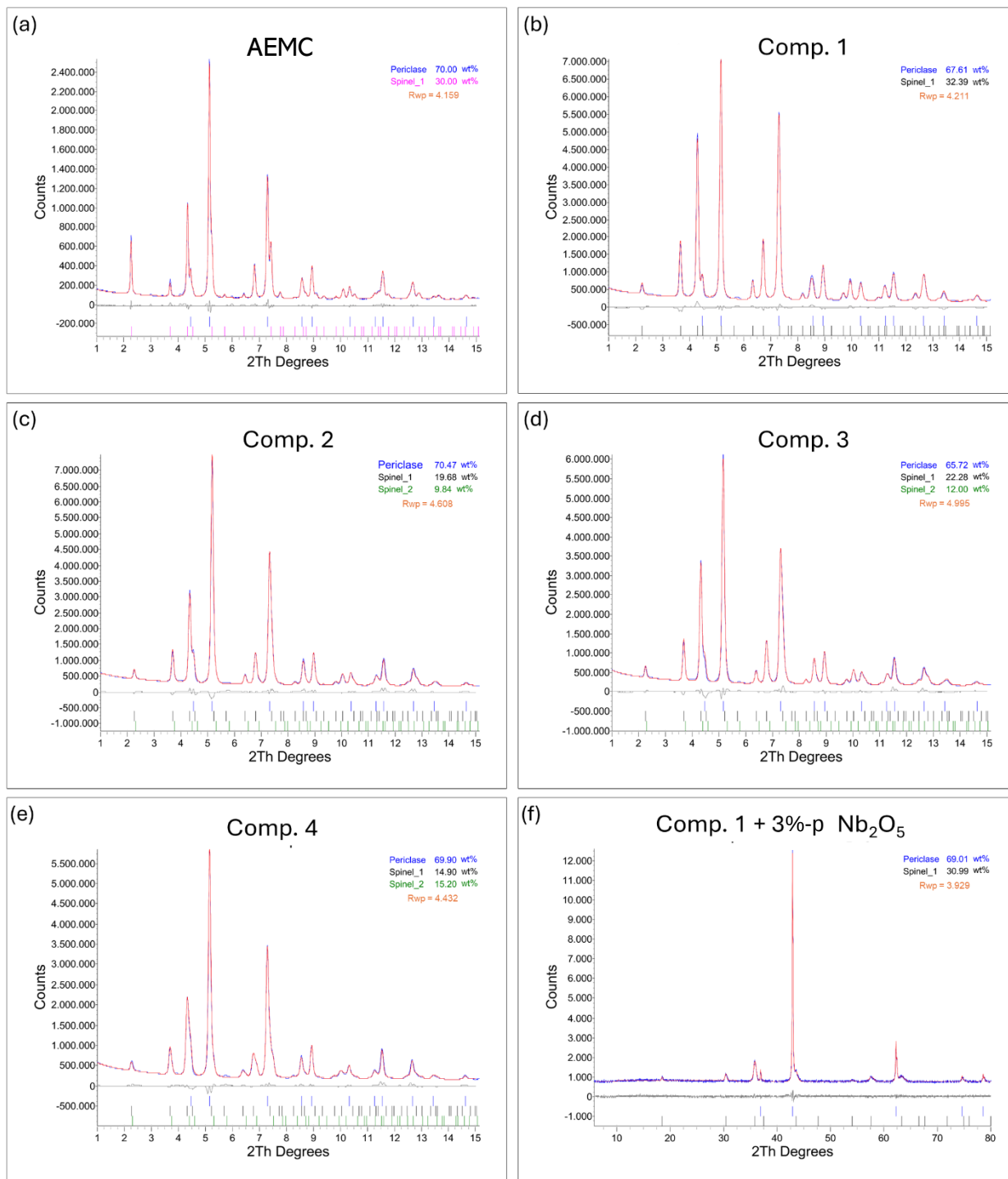
APÊNDICE 7

Dados suplementares de EBSD coletados de regiões distintas do AEMC e de amostras das composições 1 – 4. As fases em Ph+IQ são periclásio (laranja) e espinélio (verde), enquanto em IPF+IQ as cores representam as orientações cristalográficas.



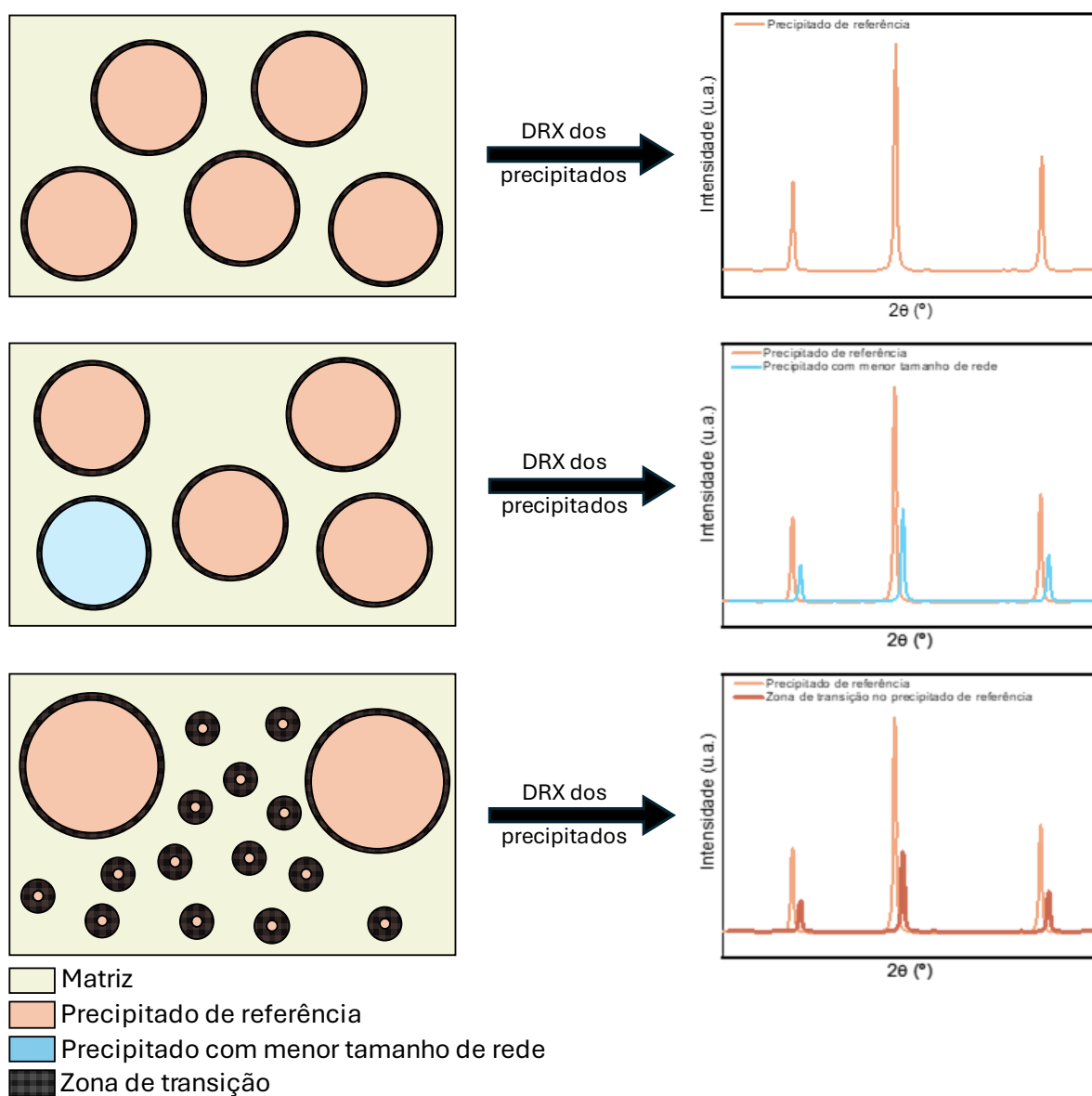
APÊNDICE 8

Análises de DRX quantitativo para (a) AEMC, (b-e) Comp. 1 – 4, e (f) Comp.1-Nb. Todos os padrões de difração, exceto (f), foram coletados usando radiação de luz síncrotron. A Comp. 1 + 3%-p Nb₂O₅ foi analisada em um equipamento de DRX de bancada.



APÊNDICE 9

Representação ilustrativa do efeito análogo que a presença de um espinélio secundário com um parâmetro de rede menor ou de um espinélio primário com tamanhos diferentes tem sobre o perfil de DRX em sistemas com um *misfit* negativo (δ). Note que, em todos os casos, as zonas de transição são limitadas devido às tensões de coerência.



APÊNDICE 10

Detalhes sobre como a média ponderada do *misfit* ($\bar{\delta}$) foi calculada para os diferentes sistemas avaliados neste estudo. A fórmula geral é descrita na Equação (a), enquanto os valores para cada composição estão representados ao final.

$$\bar{\delta} = \frac{\sum_{i=1}^n w_p^i (d_p^i - 2d_m)}{\sum_{i=1}^n w_p^i 2d_m} \quad (a)$$

Onde w_p^i é a fração em peso [-] do i-ésimo espinélio, d_p^i é o parâmetro de rede [Å] do i-ésimo espinélio, e d_m é o parâmetro de rede [Å] da matriz de periclásio. Todos esses valores foram relatados ao longo do texto.

$$\bar{\delta}_{EMCA} = \frac{0.300 \times (8.2751 - 2 \times 4.2110)}{0.300 \times (2 \times 4.2110)} = \frac{-0.04407}{2.5266} \approx -1.74 \%$$

$$\bar{\delta}_{Comp.1} = \frac{0.324 \times (8.4033 - 2 \times 4.2159)}{0.324 \times (2 \times 4.2159)} = \frac{-0.009234}{2.7319032} \approx -0.34 \%$$

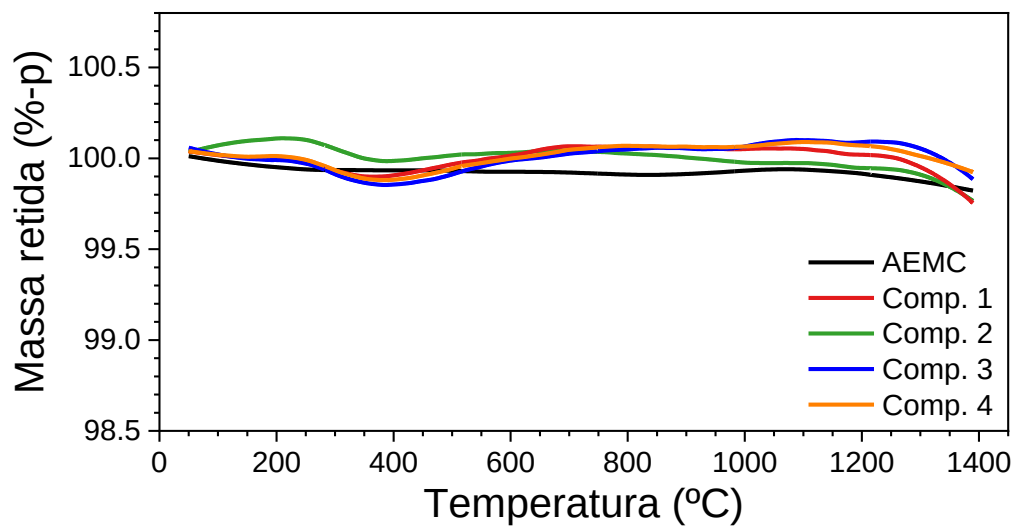
$$\bar{\delta}_{Comp.2} = \frac{[0.197 \times (8.3331 - 2 \times 4.2072)] + [0.098 \times (8.1797 - 2 \times 4.2072)]}{0.295 \times (2 \times 4.2072)} = \frac{-0.03901}{2.482248} \approx -1.57 \%$$

$$\bar{\delta}_{Comp.3} = \frac{[0.223 \times (8.3321 - 2 \times 4.2129)] + [0.120 \times (8.1999 - 2 \times 4.2129)]}{0.343 \times (2 \times 4.2129)} = \frac{-0.04800}{2.890049} \approx -1.66 \%$$

$$\bar{\delta}_{Comp.4} = \frac{[0.149 \times (8.3286 - 2 \times 4.2140)] + [0.152 \times (8.1847 - 2 \times 4.2140)]}{0.301 \times (2 \times 4.2140)} = \frac{-0.05179}{2.536828} \approx -2.04 \%$$

APÊNDICE 12

Análises termogravimétricas (TG) foram realizadas em equipamento STA (404 F1 Pegasus, Netzsch, Alemanha). Os dados foram coletados até 1400 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e sob uma atmosfera de argônio (fluxo de 50 mL.min⁻¹) podem ser vistos abaixo.



APÊNDICE 13

Densidade (ρ) – corrigida por medições de TG e DIL (reportadas anteriormente no Apêndice 12 e Figura 7.5, respectivamente) –, e capacidade calorífica específica (C_p) – calculada por termodinâmica computacional. Ambos os valores estão apresentados da temperatura ambiente até 1500 °C. Vale ressaltar que as análises dilatométricas utilizadas para corrigir a densidade foram realizadas até 1400 °C; portanto, os dados acima dessa temperatura foram extrapolados.

T (°C)	AEMC		Comp. 1		Comp. 2		Comp. 3		Comp. 4	
	Densidade (Kg.m ⁻³)	Cp (J.Kg ⁻¹ K ⁻¹)	Densidade (Kg.m ⁻³)	Cp (J.Kg ⁻¹ K ⁻¹)	Densidade (Kg.m ⁻³)	Cp (J.Kg ⁻¹ K ⁻¹)	Densidade (Kg.m ⁻³)	Cp (J.Kg ⁻¹ K ⁻¹)	Densidade (Kg.m ⁻³)	Cp (J.Kg ⁻¹ K ⁻¹)
25	2880	867,3	3150	841,7	3200	860,9	3110	883,7	3130	896,1
100	2875	960,0	3145	946,5	3193	971,0	3105	998,1	3124	1022,1
200	2865	1040,0	3131	1043,1	3182	1077,8	3092	1111,6	3112	1076,5
300	2855	1080,7	3117	1110,2	3169	1099,7	3079	1131,7	3100	1128,1
400	2845	1102,7	3104	1172,7	3155	1129,7	3067	1163,2	3089	1164,3
500	2835	1128,0	3092	1156,0	3141	1151,9	3055	1185,8	3077	1190,6
600	2825	1148,2	3080	1170,7	3128	1169,1	3043	1202,1	3066	1209,8
700	2814	1165,6	3068	1185,7	3115	1183,7	3031	1215,1	3055	1223,8
800	2803	1182,3	3055	1201,3	3102	1197,7	3019	1226,7	3042	1234,8
900	2792	1200,1	3041	1219,4	3089	1212,3	3005	1238,4	3029	1244,9
1000	2779	1220,8	3027	1242,9	3074	1228,5	2991	1251,0	3015	1255,3
1100	2767	1245,8	3013	1278,4	3059	1246,6	2977	1265,1	3001	1266,4
1200	2753	1275,9	2995	1345,8	3041	1265,8	2959	1280,5	2984	1277,5
1300	-	-	2973	1537,9	3020	1282,5	2938	1295,9	2965	1287,3
1400	-	-	2952	1202,9	2998	1297,3	2914	1313,8	2947	1301,2
1500	-	-	2934	1210,1	2977	1381,8	2890	1397,6	2931	1392,9

APÊNDICE 14

Ocupação atômica e fração molar das diferentes fases da Composição 1 exposta a ambientes distintos. Estes dados foram calculados com o auxílio de termodinâmica computacional (FactSage 8.3) e considerando (a) uma atmosfera aberta ($pO_2 = 0,21$ atm e $pN_2 = 0,79$ atm); (b) uma atmosfera à base de argônio ($pAr = 0,9999$) saturada com carbono sólido; e (c) uma atmosfera à base de argônio ($pAr = 0,9999$) com uma razão fixa de pCO_2 / pCO igual a 2,5.

(a)

T (°C)	Espinélio							Periclásio			
	Posições tetraédricas			Posições octaédricas			Fração molar	Posições octaédricas			Fração molar
	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺		Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺	
0	0,000	1,000	0,000	0,000	0,500	0,500	0,113	0,000	0,000	1,000	0,887
100	0,000	0,994	0,006	0,000	0,503	0,497	0,113	0,000	0,000	1,000	0,887
200	0,000	0,970	0,030	0,000	0,515	0,485	0,113	0,000	0,000	1,000	0,887
300	0,000	0,936	0,064	0,000	0,532	0,468	0,113	0,000	0,000	1,000	0,887
400	0,000	0,900	0,100	0,000	0,550	0,450	0,112	0,000	0,001	0,999	0,888
500	0,000	0,866	0,134	0,000	0,567	0,433	0,112	0,000	0,003	0,997	0,888
600	0,000	0,834	0,166	0,000	0,583	0,417	0,110	0,000	0,005	0,995	0,890
700	0,000	0,806	0,194	0,000	0,597	0,403	0,108	0,000	0,009	0,991	0,892
800	0,000	0,780	0,220	0,000	0,610	0,390	0,106	0,000	0,014	0,986	0,894
900	0,000	0,756	0,244	0,000	0,622	0,378	0,102	0,000	0,021	0,979	0,898
1000	0,001	0,734	0,265	0,000	0,633	0,367	0,097	0,000	0,031	0,968	0,903
1100	0,003	0,713	0,284	0,001	0,643	0,356	0,088	0,001	0,045	0,953	0,912
1200	0,006	0,694	0,300	0,002	0,653	0,345	0,075	0,004	0,067	0,929	0,925
1300	0,012	0,675	0,313	0,005	0,662	0,332	0,046	0,006	0,068	0,926	0,954
1400	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,106	0,885	1,000
1500	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011	0,105	0,884	1,000

(b)

T (°C)	Espinélio							Periclásio			
	Posições tetraédricas			Posições octaédricas			Fração molar	Posições octaédricas			Fração molar
	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺		Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺	
0	0,005	0,995	0,000	0,175	0,502	0,323	0,091	0,000	0,000	1,000	0,909
100	0,018	0,982	0,000	0,222	0,509	0,269	0,086	0,004	0,000	0,996	0,914
200	0,057	0,943	0,000	0,175	0,529	0,296	0,086	0,009	0,000	0,991	0,914
300	0,099	0,896	0,005	0,122	0,552	0,326	0,086	0,015	0,000	0,985	0,914
400	0,128	0,868	0,004	0,193	0,566	0,241	0,086	0,021	0,001	0,978	0,914
500	0,138	0,858	0,004	0,200	0,564	0,236	0,045	0,091	0,003	0,906	0,955
600	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,180	0,004	0,816	1,000
700	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,182	0,003	0,816	1,000
800	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,179	0,001	0,820	0,916
900	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,176	0,002	0,822	0,939
1000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,173	0,002	0,824	0,933
1100	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,171	0,003	0,826	0,931
1200	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,168	0,003	0,829	0,930
1300	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,165	0,004	0,831	0,930
1400	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,162	0,004	0,833	0,930
1500	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,160	0,005	0,836	0,930

(c)

T (°C)	Espinélio							Periclásio			
	Posições tetraédricas			Posições octaédricas			Fração molar	Posições octaédricas			Fração molar
	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺		Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺	
0	0,096	0,903	0,001	0,274	0,528	0,198	0,085	0,033	0,001	0,966	0,915
100	0,097	0,903	0,001	0,275	0,528	0,197	0,085	0,033	0,001	0,966	0,915
200	0,098	0,902	0,001	0,275	0,529	0,196	0,075	0,049	0,001	0,950	0,925
300	0,099	0,901	0,001	0,289	0,535	0,176	0,056	0,069	0,001	0,929	0,944
400	0,107	0,893	0,001	0,286	0,554	0,160	0,020	0,141	0,001	0,858	0,980
500	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,181	0,003	0,816	1,000
600	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,180	0,004	0,816	1,000
700	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,179	0,005	0,816	1,000
800	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,178	0,006	0,816	1,000
900	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,176	0,008	0,816	1,000
1000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,175	0,009	0,816	1,000
1100	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,174	0,010	0,816	1,000
1200	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,173	0,011	0,816	1,000
1300	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,172	0,013	0,816	1,000
1400	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,171	0,014	0,816	1,000
1500	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,170	0,014	0,816	1,000