

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

CONCRETOS REFRAATÓRIOS ALUMINOSOS ESPINELIZADOS

Mariana de Albuquerque Lima Brulio

São Carlos

2008

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

CONCRETOS REFRAATÓRIOS ALUMINOSOS ESPINELIZADOS

Mariana de Albuquerque Lima Braulio

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

Orientador: Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos

2008

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

B825cr

Braulio, Mariana de Albuquerque Lima.

Concretos refratários aluminosos espinelizados / Mariana de Albuquerque Lima Braulio. -- São Carlos : UFSCar, 2010. 236 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Engenharia de materiais. 2. Materiais refratários. 3. Espinélio. 4. Expansão térmica. I. Título.

CDD: 620.11 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
MARIANA DE ALBUQUERQUE LIMA BRAULIO
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 10 DE ABRIL DE 2008.

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. VÍCTOR CARLOS PANDOLFELLI
ORIENTADOR
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS



DR. LUÍS RODOLFO MARIANI BITTENCOURT
MAGNESITA S. A.



PROF. DR. ROBERTO TOMASI
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEDICATÓRIA

A minha amada família, em especial aos meus avós Zulmira e Alberto.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheira de Produção Materiais pela UFSCar (2005).

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli, por todos os ensinamentos, pela excelente orientação, amizade e apoio dispensados durante o desenvolvimento desta dissertação.

Aos alunos Douglas Henrique Milanez e Eric Yoshimitsu Sako, pelo companheirismo e auxílio na obtenção dos resultados.

Aos colegas do Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (DEMa - UFSCar), especialmente ao amigo Dan Yushin Myiaji, Gabriel Bachur Cintra, Felipe Roschel Semeghin, Dra. Ivone Regina Oliveira e Prof. Dr. José de Anchieta Rodrigues.

A Dra. Vânia Regina Salvini, por toda a amizade, ensinamentos e suporte fornecidos em várias etapas da minha vida.

Aos meus pais, irmãos e avós pelo amor, presença e apoio constantes em todos os momentos da minha vida.

Ao Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Magnesita S. A., em especial ao Dr. Luís Rodolfo Bittencourt, Dr. Paulo Osório Brant e Dr. Modestino Alves Brito, pela interação, ensinamentos técnicos e suporte.

Ao Prof. Dr. Jacques Poirier, pela possibilidade de estágio em Orléans, na França, e aos colegas do CNRS - CRMHT (Polytech'Orléans), em especial à excelente técnica de microscopia Annick Genty.

À FIRE (Federation for International Refractory Research and Education) e ao Prof. Dr. Michel Rigaud, pelo estágio na França e pelo diploma de "Master of Applied Science", concedido em 2007, na Alemanha.

À agência financiadora FAPESP, pela bolsa de estudos e apoio financeiro dispensados durante este trabalho.

RESUMO

O crescente nível de produção do setor siderúrgico e a constante busca pelo aumento de qualidade do aço demandam a utilização de materiais com desempenho superior. Neste contexto, o extenso uso de concretos refratários se destaca, dada a sua versatilidade de produção e aplicação. Uma das matérias primas refratárias mais importantes é a magnésia, devido à sua elevada refratariedade e resistência à corrosão em meios básicos. Nesta classe de materiais, encontram-se os concretos espinelizados *in-situ* ($MgAl_2O_4$), que possui como principal vantagem a capacidade de acomodação de elementos deletérios da escória sem a perda da sua integridade estrutural. No entanto, diversos são os desafios para a otimização deste sistema: (i) o controle da hidratação do MgO, que pode danificar a estrutura do concreto e dificultar diversas etapas de seu processamento, tais como a moldagem e a secagem; (ii) a manutenção da resistência mecânica em temperaturas intermediárias e (iii) o gerenciamento da expansão, decorrente de fases como o espinélio e o CA_6 . Devido à ausência de uma análise sistêmica e conclusiva na literatura sobre estes aspectos, a avaliação das matérias-primas e suas combinações para esta classe de concretos foi efetuada tomando como diretrizes os tópicos acima mencionados. Quanto à hidratação da magnésia, foram obtidos avanços quanto ao modo de controle de tal fenômeno, por meio da correta dispersão e empacotamento de partículas. Este cuidado com as formulações também resultou em propriedades mecânicas adequadas em temperaturas intermediárias, evitando-se problemas de trincamentos durante a pré-queima do material. Com relação à formação de fases expansivas em temperaturas elevadas, todas as variáveis estudadas (teor de cimento, tipo de ligante, fonte de magnésia, teor de microssílica e tipo de agregado) influenciaram de modo relevante na estabilidade volumétrica dos concretos alumina-magnésia, propiciando diversas alternativas para o controle da expansão por meio da engenharia de microestrutura destes materiais e contribuindo para o avanço científico e tecnológico no assunto.

HIGH-ALUMINA SPINEL REFRACTORY CASTABLES

ABSTRACT

The increasing steelmaking production level in association with the steel quality requirements led to the use of high performance materials. In this context, the use of refractory castables increased, due to their production and application versatilities. Magnesite is one of the most important refractory raw material, as it presents a high refractoriness and corrosion resistance to basic slags. Due to their ability to accommodate slags elements without losing structural integrity, *in-situ* spinel castables (MgAl_2O_4) are commonly used for steel ladle lining. Nevertheless, there are many simultaneous challenges for this system optimization: (i) the MgO hydration can spoil the castable structure and result in processing problems, on shaping and drying; (ii) the intermediate temperatures mechanical strength level should be kept at suitable values and (iii) the expansion, as a consequence of spinel and CA_6 formation, must be under control. Due to the lack of a systemic and conclusive analysis related to these aspects, the evaluation of these castables' raw materials and their association was carried out in this work, based on the requirements pointed out above. Concerning magnesite hydration, advances were attained by the correct dispersion and particles packing. The compositions designed also resulted in suitable mechanical properties at intermediate temperatures, inhibiting cracking problems during the material's pre-heating stage. Regarding the expansive phases formation at high temperatures, all evaluated variables (cement content, binder system, magnesite source, microsilica content and aggregates nature) affected in a significant way the alumina-magnesite castables' stability, providing several routes for the expansion control by the microstructural engineering of these materials. The results attained helped the scientific and technological advances in this subject.

PUBLICAÇÕES

- BRAULIO, M. A. L.; MILANEZ, D. H.; SAKO, E. Y.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Expansion behavior of cement-bonded alumina-magnesia refractory castables. **Bulletin of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 12, p. 9201-9206, 2007.
- BRAULIO, M. A. L.; MILANEZ, D. H.; SAKO, E. Y.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Are refractory aggregates inert?. **Bulletin of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 3, p. 27-31, 2008.
- BRAULIO, M. A. L.; BITTENCOURT, L. R. M.; POIRIER, J.; PANDOLFELLI, V. C. Microsilica effects on cement bonded alumina-magnesia refractory castables, aceito para publicação no **Journal of the Technical Association of Refractories**, 2008.
- BRAULIO, M. A. L.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Magnesia grain size effect on *in-situ* spinel refractory castables, aceito para publicação no **Journal of the European Ceramic Society**, 2008.
- BRAULIO, M. A. L.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Engineered expansion routes for alumina-magnesia castables, aceito para publicação no **Ceramic Forum International**, 2008.
- BRAULIO, M. A. L.; MILANEZ, D. H.; SAKO, E. Y.; BRITO, M. A. M.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Concretos refratários engenheirados com expansão controlada para painéis de siderurgia, aceito para publicação na **Revista Cerâmica**, 2007.
- CINTRA, G. B.; BRAULIO, M. A. L.; BRITO, M. A. M.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Espinelização *in-situ* e seu efeito sobre a resistência ao choque térmico de concretos refratários, aceito para publicação na **Revista Cerâmica**, 2007.
- CINTRA, G. B.; BRAULIO, M. A. L.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Teor de cimento e seus efeitos sobre a resistência ao choque térmico de concretos refratários, aceito para publicação na **Revista Cerâmica**, 2008.

- BRAULIO, M. A. L.; MILANEZ, D. H.; SAKO, E. Y.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. The effect of calcium aluminate cement on *in-situ* spinel expansion. In: UNITECR'07, 2007. **Proceedings...** Alemanha, p. 540-543, 2007.
- BRAULIO, M. A. L.; MILANEZ, D. H.; SAKO, E. Y.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Microssílica e seus efeitos em concretos refratários alumina-magnésia, aceito para publicação no **63º Congresso Anual da ABM**, 2008.
- BRAULIO, M. A. L.; MILANEZ, D. H.; SAKO, E. Y.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Tamanho de grão do MgO e seus efeitos em concretos refratários alumina-magnésia, aceito para publicação no **63º Congresso Anual da ABM**, 2008.
- BRAULIO, M. A. L.; MILANEZ, D. H.; SAKO, E. Y.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Agentes ligantes e seus efeitos em concretos refratários alumina-magnésia, aceito para publicação no **52º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2008.
- BRAULIO, M. A. L.; MILANEZ, D. H.; SAKO, E. Y.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Agregados refratários e seu impacto em concretos espinelizados *in-situ*, aceito para publicação no **52º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2008.
- BRAULIO, M. A. L.; MILANEZ, D. H.; SAKO, E. Y.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Variação do tamanho de grão da magnésia: um exemplo de complexidade de cerâmicas refratárias, aceito para publicação no **52º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2008.
- PIVA, M.; MAIA, M. F.; BRAULIO, M. A. L.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Agentes mineralizadores da espinelização *in-situ*, aceito para publicação no **52º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2008.
- MILANEZ, D. H.; MAIA, M. F.; SAKO, E. Y.; BRAULIO, M. A. L.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Cimento aluminoso e seus efeitos em concretos refratários magnesianos espinelizados *in-situ*,

aceito para publicação no **52º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2008.

- SAKO, E. Y. ; MILANEZ, D. H. ; BRAULIO, M. A. L.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Formação *in-situ* ou adição de espinélio pré-formado: o que é melhor para concretos refratários aluminosos?, aceito para publicação no **52º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2008.
- CINTRA, G. B.; BRAULIO, M. A. L.; BITTENCOURT, L. R. M. ; PANDOLFELLI, V. C. Tamanho de grão do MgO e seus efeitos sobre a espinelização *in-situ* e a resistência ao choque térmico, aceito para publicação no **52º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2008.
- BRAULIO, M. A. L.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Does microsilica always counterbalance the *in-situ* spinel expansion?, aceito para publicação no **51st International Colloquium on Refractories - Aachen**, 2008.

SUMÁRIO

	Pag.
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Refratários monolíticos.....	5
2.1.1 Considerações gerais.....	5
2.1.2 Tendências e desafios atuais em concretos refratários.....	6
2.2 Produção de concretos refratários espinelizados.....	8
2.2.1 Matérias-primas utilizadas.....	8
2.2.1.1 Agregados.....	8
2.2.1.2 Matriz de concretos espinelizados <i>in-situ</i>	10
2.2.1.3 Espinélios Pré-Formados.....	12
2.2.1.4 Ligantes para Concretos Aluminosos Espinelizados.....	15
2.2.1.4.1 Cimentos de Aluminato de Cálcio (CAC)	15
2.2.1.4.2 Aluminas Hidratáveis.....	17
2.2.1.5 Aditivos Químicos.....	19
2.2.2 Processamento de Concretos Refratários.....	20
2.2.2.1 Empacotamento de Partículas.....	21
2.2.2.2 Mistura	22
2.2.2.3 Cura.....	23
2.2.2.4 Secagem.....	24
2.2.2.5 Sinterização.....	25
2.3 Concretos contendo óxido de magnésio.....	26
2.3.1 Hidratação da magnésia.....	26

2.3.2 Comportamento reológico e trabalhabilidade.....	28
2.3.3 Efeito dos ligantes em concretos contendo magnésia.....	28
2.3.4 Comportamento de secagem.....	30
2.3.5 Técnicas de controle da hidratação do MgO.....	30
2.4 Concretos refratários espinelizados.....	32
2.5 Concretos refratários pré-espinelizados.....	38
2.6 Concretos refratários espinelizados <i>in-situ</i>	43
2.6.1 Mecanismo de formação do espinélio.....	43
2.6.2 Efeito das matérias-primas na espinelização <i>in-situ</i>	47
2.6.2.1 Magnésia e alumina.....	47
2.6.2.2 Microsílica.....	54
2.6.3 Contribuição do CAC para a expansão de concretos alumina - magnésia.....	58
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	67
3.1 Matérias-primas selecionadas.....	67
3.2 Composições formuladas.....	71
3.3 Técnicas de caracterização.....	77
3.3.1 Ensaio reológicos.....	77
3.3.2 Análise da resistência à hidratação.....	77
3.3.3 Propriedades mecânicas.....	78
3.3.4 Porosidade aparente.....	79
3.3.5 Expansão térmica e sinterabilidade assistida.....	80
3.3.6 Resistência à fluência (creep).....	81
3.3.7 Resistência ao choque térmico.....	81
3.3.8 Difração de raios-X (DRX)	82

3.3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	82
3.3.10 Simulação termodinâmica.....	82
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	85
4.1 Caracterização reológica.....	85
4.2 Resistência mecânica a verde.....	89
4.3 Resistência à hidratação da magnésia.....	99
4.4 Resistência mecânica em temperaturas intermediárias.....	111
4.5 Espinelização <i>in-situ</i>	120
4.5.1 Concretos alumina-magnésia.....	120
4.5.2 Concretos alumina-espínélio pré-formado.....	127
4.5.3 Espinelização <i>in-situ</i> x pré-espinelização.....	129
4.5.4 Teor de cimento de aluminato de cálcio.....	134
4.5.5 Tipo de ligante.....	143
4.5.6 Fonte de magnésia.....	158
4.5.7 Teor de microssílica.....	175
4.5.7.1 Composição contendo CAC e M95 < 45 µm.....	175
4.5.7.2 Composição contendo CAC e M95 < 100 µm.....	186
4.5.7.3 Composição contendo AH e M95 < 45 µm.....	196
4.5.8 Tipo de agregado.....	202
5 CONCLUSÕES.....	213
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	217
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	219

INDÍCE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades Típicas do Espinélio Estequiométrico [23]	34
Tabela 2.2 - Resultados da hidratação de fontes de magnésia distintas após o ensaio de autoclave [101].....	48
Tabela 2.3 - Valor de expansão na interface Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ em um par de difusão em função da razão de espessura, R [90]	53
Tabela 3.1 - Análise química dos sínteres de magnésia utilizados.....	70
Tabela 3.2 - Densidade real e área superficial das matérias-primas finas utilizadas nos concretos.....	71
Tabela 3.3 - Composições ALU-MAG F (AMF) e ALU-MAG V (AMV).....	72
Tabela 3.4 - Espinelização <i>in-situ</i> (AMF) x pré-espinelização (EPF).....	74
Tabela 3.5 - Variação do teor de cimento de aluminato de cálcio (6 - AMF, 4 e 2 %-p).....	74
Tabela 3.6 - Tipo de ligante (C70 - 70 %-p Al_2O_3 , AMF; C80 - 80 %-p Al_2O_3 , AH - alumina hidratável)	74
Tabela 3.7 - Misturas de alumina hidratável e cimento de aluminato de cálcio (AC) em proporções distintas.....	75
Tabela 3.8 - Variação do teor de microsílica (0, 0,25, 0,5 e 1 %-p).....	75
Tabela 3.9 - Tipo de agregado (aluminas tabulares - AT, AMF e magnésias eletrofundidas - ME)	76
Tabela 3.10 - Efeitos isolados para o CAC e alumina hidratável.....	76
Tabela 4.1 - Teores de água das composições avaliadas.....	90
Tabela 4.2 - Análises quantitativas de DRX de concretos alumina - magnésia contendo diferentes tamanhos de grão (M95 - < 45 e < 100	

μm), sinterizadas em temperaturas distintas por 5 horas.....	163
Tabela 4.3 - Composição do espinélio em concretos alumina-magnésia contendo teores distintos de sílica (0 a 1 %-p), após queima à 1500°C.....	179
Tabela 4.4 - Análises quantitativas de DRX para os concretos contendo o sínter mais grosseiro (< 100 μm) e teores de microssílica distintos (0-1 %- p)	193

INDÍCE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Desempenho de blocos pré-formados frente aos materiais instalados na aplicação [12].....	7
Figura 2.2 - Microestrutura característica das aluminas tabulares [15].....	9
Figura 2.3 - Efeito do tamanho do cristal primário da magnésia [23].....	11
Figura 2.4 - Efeito do LiF e do LiF+CaCO ₃ na produção de MgAl ₂ O ₄ [25]...	13
Figura 2.5 - Efeito do CaB ₄ O ₇ e do B ₂ O ₃ na produção de MgAl ₂ O ₄ [25].....	13
Figura 2.6 - Diagrama de equilíbrio MgO- Al ₂ O ₃ [1].....	14
Figura 2.7 - Variação do módulo elástico (E) em função do tempo [61].....	27
Figura 2.8 - Ganho de massa em função da razão CaO/SiO ₂ [74].....	32
Figura 2.9 - Estrutura cristalina do espinélio [76].....	32
Figura 2.10 - Aparência dos concretos após o teste com escória [82].....	35
Figura 2.11 - Variação percentual da resistência mecânica após ciclos de choque térmico (resfriamento em água), onde ALU-MAG = concreto alumina-magnésia, ALU-ESP = concreto alumina-espinélio e ALU-MAG (0,75 MS) = concreto alumina-magnésia com 0,75 %-p de microssílica [83].....	36
Figura 2.12 - Pré-espinelização x espinelização <i>in-situ</i> [85].....	37
Figura 2.13 - Materiais aplicados nas distintas regiões de uma panela de aço [12, 85].....	38
Figura 2.14 - Efeito do teor de espinélio na resistência à penetração por escória e à corrosão [25].....	39
Figura 2.15 - Relação entre o tamanho de grão do espinélio e a espessura da camada penetrada por escória [88].....	40

Figura 2.16 - Variação da resistência à escória de concretos alumina-espínélio com teores de cimento distintos [84].....	41
Figura 2.17 - Cristais de CA_6 na matriz de concretos alumina-espínélio queimados a $1500^\circ C$ [84].....	41
Figura 2.18 - Efeito da adição de microssílica na resistência à escória em concretos alumina-espínélio [84].....	42
Figura 2.19 - Efeito da adição de microssílica na resistência mecânica a quente em concretos alumina-espínélio [84].....	42
Figura 2.20 - Mecanismo de formação de espínélio por meio da contra-difusão de cátions Al^{+3} e Mg^{+2} [90].....	44
Figura 2.21 - Cálculo da expansão linear considerando-se a diferença entre as densidades e a geração de poros devido à difusão [93].....	45
Figura 2.22 - Fenômeno da formação de poros devido à difusão do MgO , resultando na expansão de sistemas alumina-magnésia [93].....	45
Figura 2.23 - Mecanismo de template na formação de espínélio [99].....	47
Figura 2.24 - Efeito do tamanho de grão da magnésia na variação linear dimensional permanente [102].....	49
Figura 2.25 - Mecanismo de formação de espínélio para partículas finas de magnésia [101].....	50
Figura 2.26 - Mecanismo de formação de espínélio para partículas grosseiras de magnésia [101].....	50
Figura 2.27 - Efeito do teor de magnésia na resistência à corrosão e à penetração por escórias em concretos alumina-magnésia [108].....	52
Figura 2.28 - Concretos alumina-magnésia contendo teores distintos de magnésia, após o ensaio de escorificação ($CaO-FeO-SiO_2-MgO$) [82].....	52

Figura 2.29 - Variação linear de compactados $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ sinterizados em temperaturas distintas, para diferentes tipos de alumina (α , γ e ρ) [110].....	54
Figura 2.30 - Efeito da razão MgO/SiO_2 (%-p) na fração fina sob a variação linear dimensional de concretos alumina-magnésia [108].....	55
Figura 2.31 - Microestrutura de um concreto alumina-magnésia sinterizado à 1400°C : detecção de espinélio (S), CA_6 e fases CMAS [104]	56
Figura 2.32 - Evolução do teor de fase amorfa na faixa de temperatura entre $900\text{-}1500^\circ\text{C}$ [117].....	57
Figura 2.33 - Módulo de ruptura a quente de concretos alumina-magnésia contendo ou não microssílica [118].....	58
Figura 2.34 - Formação de um cluster de CA_6 (1) no interior de um grão de alumina tabular.....	59
Figura 2.35 - Relação entre o teor de magnésia e a variação linear dimensional para o processo de sinterização em duas etapas (1200 e 1400°C) [102].....	61
Figura 2.36 - Relação entre o tamanho de grão da magnésia e a variação linear dimensional para o processo de sinterização em duas etapas (1200 e 1400°C) [102].....	62
Figura 2.37 - Camada de CA_6 ao redor de a) alumina eletrofundida (WFA) e b) alumina tabular (TA); a penetração do CA_6 na alumina tabular é notória [128].....	63
Figura 3.1 - Distribuição granulométrica dos agregados de alumina tabular.....	67
Figura 3.2 - Distribuição granulométrica dos agregados de magnésia eletrofundida e do sínter de MgO (fração de $1\text{-}0,6$ mm).....	68

Figura 3.3 - Distribuição granulométrica dos sínteres de magnésia.....	69
Figura 3.4 - Distribuição granulométrica dos espinélios pré-formados.....	69
Figura 3.5 - Distribuição granulométrica das aluminas reativa e tabular, da microssílica e dos agentes ligantes.....	70
Figura 4.1 - Fluidez vibrada inicial do concreto ALU-MAG F para 0,2%-p de hexametáfosfato de sódio e distintos teores de água.....	85
Figura 4.2 - Fluidez livre inicial para o concreto ALU-MAG F, para os policarboxilatos PC1 e PC2 (VF = fluidez vibrada para o HMFS).....	87
Figura 4.3 - Fluidez livre após 30 minutos para o concreto ALU-MAG F, para os policarboxilatos PC1 e PC2.....	87
Figura 4.4 - Fluidez livre inicial do concreto ALU-MAG F com distintos teores de água para o aditivo PC1 em um teor de 0,2 %-p, onde ff(0) indica a fluidez livre inicial e ff(30) representa a fluidez livre após 30 minutos.....	88
Figura 4.5 - Resistência mecânica em função do tempo de cura para os concretos ALU-MAG V, ALU-MAG F e ALU-MAG C.....	91
Figura 4.6 - Resistência mecânica em função do tempo de cura para os concretos ALU-MAG F contendo 6, 4 e 2%-p de cimento de aluminato de cálcio.....	92
Figura 4.7 - Resistência mecânica a verde dos concretos ligados por cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH).....	93
Figura 4.8 - Resistência mecânica a verde de concretos contendo proporções distintas de cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH) - 2 %-p AH + 4 %-p CAC - 2A4C, 3 %-p AH + 3 %-p CAC - 3A3C e 4 %-p AH + 2 %-p CAC - 4A2C, 6 %-p CAC - 6C e 6 %-p AH -	

6A.....	94
Figura 4.9 - Resistência mecânica a verde do concreto ALU-MAG F contendo fontes distintas de cimento de aluminato de cálcio (70 ou 80 %-p alumina).....	94
Figura 4.10 - Resistência mecânica em função do tempo de cura para concretos contendo fontes distintas de magnésia.....	95
Figura 4.11 - Resistência mecânica em função do tempo de cura para concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 45 µm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p)....	96
Figura 4.12 - Resistência mecânica em função do tempo de cura para concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 100 µm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p)..	97
Figura 4.13 - Resistência mecânica em função do tempo de cura para concretos alumina-magnésia, contendo alumina hidratável (6 %-p), MgO < 45 µm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).....	97
Figura 4.14 - Resistência mecânica a verde dos concretos contendo espinélio pré-formado.....	98
Figura 4.15 - Resistência mecânica a verde de concretos contendo magnésia (ALU-MAG F) e com espinélio pré-formado (EPF).....	99
Figura 4.16 - Resistência mecânica em função do tempo de cura para concretos espinelizados <i>in-situ</i> , contendo aluminas tabulares (AT) ou magnésias eletrofundidas (ME) como agregados.....	100
Figura 4.17 - Perfil de secagem dos concretos ALU-MAG V (AMV), ALU-MAG F (AMF, vibrado - vf - e auto-escoante - ff) e ALU-MAG C (AMC).....	101
Figura 4.18 - Perfil de secagem para o concreto alumina-cimento sem	

magnésia (ALU-CAC) e para o concreto alumina-cimento contendo magnésia (ALU-MAG F vf).....	102
Figura 4.19 - Aspecto dos corpos de prova após o ensaio de autoclave para os concretos ALU-MAG C, ALU-MAG V e ALU-MAG F vf.....	103
Figura 4.20 - Aspecto do concreto ALU-MAG V após o ensaio de autoclave para distintas condições de cura, a 8°C (trincamento) e a 50°C (elevada resistência mecânica).....	103
Figura 4.21 - Perfil de secagem para o concreto ALU-MAG F contendo 6, 4 e 2%-p de cimento de aluminato de cálcio.....	104
Figura 4.22 - Perfil de secagem para o concreto ALU-MAG F contendo cimento de aluminato de cálcio (CAC) ou alumina hidratável (AH).....	105
Figura 4.23 - Perfil de secagem para os concretos contendo proporções distintas de cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH) - 2 %-p AH + 4 %-p CAC - 2A4C, 3 %-p AH + 3 %-p CAC - 3A3C, 4 %-p AH + 2 %-p CAC - 4A2C, 6 %-p CAC - 6C e 6 %-p AH - 6A.....	106
Figura 4.24 - Perfil de secagem para o concreto ALU-MAG F contendo fontes distintas de cimento de aluminato de cálcio (70 ou 80 %-p alumina)	106
Figura 4.25 - Perfil de secagem para o concreto ALU-MAG V contendo fontes distintas de magnésia.....	107
Figura 4.26 - Aspecto do concreto ALU-MAG V após o ensaio de autoclave para distintas fontes de magnésia.....	108
Figura 4.27 - Perfil de secagem para o concreto ALU-MAG F contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 45 µm (6 %-p) e teores de microssílica distintos (0-1 %-p).....	109
Figura 4.28 - Perfil de secagem para os concretos contendo cimento de	

aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 100 µm (6 %-p) e teores de microsílica distintos (0-1 %-p).....	110
Figura 4.29 - Perfil de secagem para os concretos contendo alumina hidratável (6 %-p), MgO < 45 µm (6 %-p) e teores de microsílica distintos (0-1 %-p).....	110
Figura 4.30 - Perfil de secagem para concretos espinelizados <i>in-situ</i> , contendo aluminas tabulares (AT) ou magnésias eletrofundidas (ME) como agregados.....	111
Figura 4.31 - Trincamentos em uma sede de válvula de concreto alumina- magnésia, após a primeira queima em uma panela de siderurgia.....	112
Figura 4.32 - Resistência mecânica em temperaturas intermediárias para os concretos alumina-magnésia ALU-MAG C, ALU-MAG V e ALU-MAG F	113
Figura 4.33 - Resistência mecânica em temperaturas intermediárias para os concretos alumina-magnésia contendo teores distintos de cimento de aluminato de cálcio.....	114
Figura 4.34 - Resistência mecânica em temperaturas intermediárias para os sinteres de magnésia M95 < 45 µm e M95 < 100 µm, baseados no concreto ALU-MAG V.....	114
Figura 4.35 - Resistência mecânica em temperaturas intermediárias para os concretos alumina-magnésia ligados com cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH) para o ALU-MAG F, comparados com o concreto alumina-magnésia comercial, ALU-MAG C.....	115
Figura 4.36 - Resistência mecânica em temperaturas intermediárias para os concretos alumina-magnésia contendo proporções distintas de cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH).....	116

Figura 4.37 - Resistência mecânica em temperaturas intermediárias para os concretos alumina-magnésia contendo fontes distintas de cimento de aluminato de cálcio (70 ou 80 %-p alumina).....	116
Figura 4.38 - Resistência mecânica em temperaturas intermediárias para os concretos alumina-magnésia contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 45 µm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p)	117
Figura 4.39 - Resistência mecânica em temperaturas intermediárias para os concretos alumina-magnésia contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 100 µm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).....	118
Figura 4.40 - Resistência mecânica em temperaturas intermediárias para os concretos alumina-magnésia contendo alumina hidratável (6 %-p), MgO < 45 µm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).....	118
Figura 4.41 - Resistência mecânica em temperaturas intermediárias para concretos contendo espinélios pré-formados (EPF e EPF C) e concretos alumina-magnésia (ALU-MAG F e ALU-MAG C).....	119
Figura 4.42 - Resistência mecânica em temperaturas intermediárias para para concretos espinelizados <i>in-situ</i> , contendo aluminas tabulares (AT) ou magnésias eletrofundidas (ME) como agregados.....	120
Figura 4.43 - Variação dimensional em função da temperatura e tempo para os concretos alumina-magnésia (ALU-MAG V, ALU-MAG F e ALU-MAG C).....	121
Figura 4.44 - Resistência mecânica e variação linear dimensional após queima em três temperaturas distintas (1150, 1300 e 1500°C) para os concretos alumina-magnésia (ALU-MAG V, ALU-MAG F e ALU-MAG C)...	122

Figura 4.45 - Porosidade aparente após queima em três temperaturas distintas (1150, 1300 e 1500°C) para os concretos alumina-magnésia (ALU-MAG V, ALU-MAG F e ALU-MAG C).....	123
Figura 4.46 - Microestrutura obtida após queima a 1500°C por 5 horas: a1 e a2) para o concreto comercial (ALU-MAG C) e b1 e b2) para o concreto desenvolvido (ALU-MAG F) - (1) alumina, (2) espinélio e (3) CA ₆	124
Figura 4.47 - Resistência à fluência (1450°C por 24 horas) para os concretos alumina-magnésia (ALU-MAG F e ALU-MAG C).....	125
Figura 4.48 - Resistência ao choque térmico para os concretos alumina-magnésia (ALU-MAG F e ALU-MAG C), após sinterização a 1500°C: (a) valor absoluto e (b) valor percentual do módulo elástico (E) [137].....	126
Figura 4.49 - Resistência mecânica e variação linear dimensional após queima em três temperaturas distintas (1150, 1300 e 1500°C), para os concretos alumina-espinélio pré-formado (EPF C e EPF).....	127
Figura 4.50 - Porosidade aparente após queima em três temperaturas distintas (1150, 1300 e 1500°C), para os concretos alumina-espinélio pré-formado (EPF C e EPF).....	128
Figura 4.51 - Variação dimensional em função da temperatura e tempo, para os concretos alumina-espinélio pré-formado (EPF C e EPF).....	128
Figura 4.52 - Formação de CA ₆ (1) no concreto pré-espinelizado, queimado a 1500°C por 5 horas.....	129
Figura 4.53 - Variação dimensional em função da temperatura e tempo, para os concretos alumina-magnésia e alumina-espinélio pré-formado (ALU-MAG F e EPF).....	130
Figura 4.54 - Resistência mecânica e variação linear dimensional após	

queima em três temperaturas distintas (1150, 1300 e 1500°C), para os concretos alumina-magnésia e alumina-espinélio pré-formado (ALU-MAG F e EPF).....	130
Figura 4.55 - Porosidade aparente após queima em três temperaturas distintas (1150, 1300 e 1500°C), para os concretos alumina-magnésia e alumina-espinélio pré-formado (ALU-MAG F e EPF).....	131
Figura 4.56 - Resistência ao choque térmico para os concretos alumina-magnésia e pré-espinelizado (AMF e EPF), após sinterização a 1500°C: (a) valor absoluto e (b) valor percentual do módulo elástico (E) [138].....	132
Figura 4.57 - Constrição imposta pelo revestimento do fundo da panela em uma sede de válvula composta por concreto alumina-magnésia.....	133
Figura 4.58 - Resistência à fluência (1450°C por 24 horas) para os concretos alumina-magnésia e pré-espinelizado (AMF e EPF).....	133
Figura 4.59 - Variação dimensional de concretos alumina-magnésia contendo teores distintos de cimento: 6, 4 e 2 %-p CAC (6CAC, 4 CAC, 2CAC).....	134
Figura 4.60 - Taxa de expansão de concretos alumina-magnésia contendo teores distintos de cimento: 6, 4 e 2 %-p CAC (6CAC, 4 CAC, 2CAC), destacando às reações de formação de espinélio e CA_6	135
Figura 4.61 - a) Variação dimensional e b) taxa de expansão dos concretos alumina-cimento sem magnésia (AC), alumina-magnésia sem cimento (AM) e alumina-magnésia ligado por cimento (AMF).....	137
Figura 4.62 - Resistência mecânica e variação linear dimensional (VLD) de concretos alumina-magnésia contendo teores distintos de cimento: 6, 4 e 2 %-p CAC (6CAC, 4 CAC, 2CAC).....	138

Figura 4.63 - Porosidade aparente e variação linear dimensional (VLD) de concretos alumina-magnésia contendo teores distintos de cimento: 6, 4 e 2 %-p CAC (6CAC, 4 CAC, 2CAC).....	138
Figura 4.64 - Microestruturas dos concretos alumina-magnésia contendo teores distintos de cimento - 6, 4 e 2 %-p CAC (6CAC, 4 CAC, 2CAC) - após sinterização à 1500°C por 5 horas.....	140
Figura 4.65 - Redução do módulo elástico dos concretos alumina-magnésia contendo teores distintos de cimento sinterizadas a 1500°C - 6, 4 e 2 %-p CAC (6CAC, 4 CAC, 2CAC) - submetidas a ciclos de choque térmico: (a) valor absoluto e (b) valor percentual do módulo elástico (E) [139].....	141
Figura 4.66 - Resistência à fluência dos concretos alumina-magnésia contendo teores distintos de cimento: 6, 4 e 2 %-p CAC (6CAC, 4 CAC, 2CAC).....	142
Figura 4.67 - Variação dimensional dos concretos alumina-magnésia contendo ligantes distintos (cimento de aluminato de cálcio - CAC - ou alumina hidratável - AH).....	144
Figura 4.68 - a) Variação dimensional e b) taxa de expansão dos concretos alumina-alumina hidratável sem magnésia (AAH), alumina-magnésia (AM) e alumina-magnésia ligado por alumina hidratável (AH)....	145
Figura 4.69 - Taxa de variação dimensional dos concretos alumina-magnésia contendo ligantes distintos (cimento de aluminato de cálcio - CAC - ou alumina hidratável - AH).....	146
Figura 4.70 - Resistência mecânica e variação linear dimensional após queima em três temperaturas distintas (1150, 1300 e 1500°C) para os	

concretos alumina-magnésia contendo ligantes distintos (cimento de aluminato de cálcio - CAC - ou alumina hidratável - AH).....	147
Figura 4.71 - Porosidade aparente após queima em três temperaturas distintas (1150, 1300 e 1500°C) para os concretos alumina-magnésia contendo ligantes distintos (cimento de aluminato de cálcio - CAC - ou alumina hidratável - AH).....	147
Figura 4.72 - Microestruturas dos concretos alumina-magnésia contendo ligantes distintos - CAC e AH - após sinterização à 1500°C por 5 horas.....	148
Figura 4.73 - Redução do módulo elástico dos concretos alumina-magnésia contendo ligantes distintos (CAC ou AH) sinterizadas a 1500°C, submetidas a ciclos de choque térmico: (a) valor absoluto e (b) valor percentual do módulo elástico (E) [137].....	150
Figura 4.74 - Resistência à fluência dos concretos alumina-magnésia contendo ligantes distintos: CAC e AH.....	151
Figura 4.75 - Variação dimensional de concretos alumina-magnésia contendo proporções distintas de cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH).....	151
Figura 4.76 - Taxa de expansão de concretos alumina-magnésia contendo proporções distintas de cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH).....	152
Figura 4.77 - Resistência mecânica de concretos alumina-magnésia contendo proporções distintas de cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH).....	153
Figura 4.78 - Porosidade aparente de concretos alumina-magnésia	

contendo proporções distintas de cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH).....	154
Figura 4.79 - Variação linear dimensional (VLD) de concretos alumina-magnésia contendo proporções distintas de cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH).....	154
Figura 4.80 - Variação dimensional de concretos alumina-magnésia contendo fontes distintas de cimento de aluminato de cálcio (70 ou 80 %-p alumina).....	155
Figura 4.81 - Microestruturas de concretos alumina-magnésia contendo fontes distintas de cimento de aluminato de cálcio (70 ou 80 %-p alumina).....	156
Figura 4.82 - Taxa de expansão de concretos alumina-magnésia contendo fontes distintas cimento de cimento de aluminato de cálcio (70 ou 80 %-p alumina).....	157
Figura 4.83 - Resistência mecânica e variação linear dimensional (VLD) de concretos alumina-magnésia contendo fontes distintas cimento de aluminato de cálcio (70 ou 80 %-p alumina).....	157
Figura 4.84 - Porosidade aparente e variação linear dimensional (VLD) de concretos alumina-magnésia contendo fontes distintas cimento de aluminato de cálcio (70 ou 80 %-p alumina).....	158
Figura 4.85 - Variação dimensional de concretos alumina-magnésia contendo magnésias de tamanhos de grão distintos (M95 - < 45 e < 100 μm).....	159
Figura 4.86 - Taxa de expansão de concretos alumina-magnésia contendo magnésias de tamanhos de grão distintos (M95 - < 45 e < 100	

μm).....	160
Figura 4.87 - Difusão do Mg^{+2} para concretos alumina-magnésia contendo magnésias de tamanhos de grão distintos (< 45 e $< 100 \mu\text{m}$), queimados a 1300°C	161
Figura 4.88 - a) Resistência mecânica x VLD e b) porosidade aparente x VLD de concretos alumina-magnésia contendo diferentes tamanhos de grão (M95 - < 45 e $< 100 \mu\text{m}$), após queima a 1500°C	162
Figura 4.89 - a) Expansão linear em concretos alumina-magnésia (TSA x VLD) contendo diferentes tamanhos de grão (M95 - < 45 e $< 100 \mu\text{m}$) e b) trinca de resfriamento para a amostra contendo o sínter mais grosseiro ($< 100 \mu\text{m}$), após queima à 1500°C	163
Figura 4.90 - Microestruturas de concretos alumina-magnésia contendo diferentes tamanhos de grãos, após queima a 1500°C	164
Figura 4.91 - Camadas de forsterita (Mg_2SiO_4), espinélio (MgAl_2O_4) e monticelita (CaMgSiO_4) ao redor de um grão de MgO , para o concreto contendo a magnésia grosseira (M95 $< 100 \mu\text{m}$), queimado a 1500°C	165
Figura 4.92 - Energia livre de Gibbs em função da temperatura, para a formação de espinélio, forsterita e monticelita (FactSage - UFSCar - FAI)..	166
Figura 4.93 - Redução do módulo elástico dos concretos alumina-magnésia contendo magnésias de tamanhos de grãos distintos (M95 - < 45 e $< 100 \mu\text{m}$), submetidas a ciclos de choque térmico: (a) valor absoluto e (b) valor percentual do módulo elástico (E) [140].....	167
Figura 4.94 - Resistência à fluência dos concretos alumina-magnésia contendo magnésias de tamanhos de grãos distintos (M95 - < 45 e $< 100 \mu\text{m}$), contendo 0,5 ou 1 %-p de microsilíca.....	168

Figura 4.95 - Variação dimensional em função da temperatura e tempo, para os concretos alumina-magnésia contendo fontes de magnésia com purezas distintas.....	169
Figura 4.96 - Taxa de variação dimensional em função da temperatura e tempo, para os concretos alumina-magnésia contendo fontes de magnésia com purezas distintas.....	170
Figura 4.97 - Microestruturas de concretos alumina-magnésia contendo MgO de purezas distintas , após queima a 1500°C.....	170
Figura 4.98 - Resistência mecânica e variação linear dimensional após queima em três temperaturas distintas (1150, 1300 e 1500°C), para os concretos alumina-magnésia contendo fontes de magnésia com purezas distintas.....	171
Figura 4.99 - Porosidade aparente após queima em três temperaturas distintas (1150, 1300 e 1500°C), para os concretos alumina-magnésia contendo fontes de magnésia com purezas distintas.....	172
Figura 4.100 - Expansão linear em função da temperatura e tempo, para os concretos alumina-magnésia contendo fontes de magnésia (M98) com distintos tamanhos de grão.....	172
Figura 4.101 - Taxa de variação dimensional em função da temperatura e tempo, para os concretos alumina-magnésia contendo fontes de magnésia (M98) com distintos tamanhos de grão.....	173
Figura 4.102 - Resistência mecânica e variação linear dimensional após queima em três temperaturas distintas (1150, 1300 e 1500°C), para os concretos alumina-magnésia contendo fontes de magnésia (M98) com distintos tamanhos de grão.....	174

Figura 4.103 - Porosidade aparente após queima em três temperaturas distintas (1150, 1300 e 1500°C), para os concretos alumina-magnésia contendo fontes de magnésia (M98) com distintos tamanhos de grão.....	174
Figura 4.104 - Variação dimensional dos concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 45 µm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).....	176
Figura 4.105 - Resistência à fluência dos concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 45 µm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).....	177
Figura 4.106 - Taxa de expansão de concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 45 µm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).....	178
Figura 4.107 - Análise quantitativa de DRX de concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 45 µm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p), após queima em temperaturas distintas.....	178
Figura 4.108 - Presença de CA ₂ (1) nos concretos contendo 0 e 0,25 %-p de microsilica, após queima a 1500°C.....	180
Figura 4.109 - Distribuição do CA ₂ (fase branca) após queima a 1300°C: ao redor dos grãos para o concreto sem microsilica (0%-p) e na matriz para o concreto contendo microsilica (1%-p).....	182
Figura 4.110 - Distribuição do CA ₆ para concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 45 µm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0, 0,5 e 1 %-p), após queima a 1500°C....	184
Figura 4.111 - a) Variação dimensional e b) taxa de expansão do	

concreto alumina-magnésia contendo 1,25 %-p de sílica.....	185
Figura 4.112 - Simulação termodinâmica para teores de microssílica distintos, considerando-se $T = 1500^{\circ}\text{C}$ (FactSage - UFSCar - FAI).....	186
Figura 4.113 - Variação dimensional dos concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), $\text{MgO} < 100 \mu\text{m}$ (6 %-p) e teores de microssílica distintos (0-1 %-p).....	187
Figura 4.114 - Maior presença de MgO no concreto sem microssílica, após queima a 1150°C	188
Figura 4.115 - Taxa de expansão de concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), $\text{MgO} < 100 \mu\text{m}$ (6 %-p) e teores de microssílica distintos (0-1 %-p).....	188
Figura 4.116 - Presença de CA_2 nos concretos contendo 0 e 0,25 %-p de microssílica, após queima a 1500°C , para o concreto contendo o sínter mais grosseiro.....	189
Figura 4.117 - Grãos de espinélio e a distribuição dos elementos presentes, para o concreto contendo o sínter mais fino, após queima a 1500°C	190
Figura 4.118 - Coroa de forsterita, espinélio e monticelita para os concretos com elevado teor de sílica (0,5 e 1 %-p) e o maior trincamento dos graos de MgO com a redução do teor de SiO_2	191
Figura 4.119 - Morfologia do CA_6 com a variação do teor de sílica: de equiaxial (para 0 e 0,25 %-p) para acicular (para 0,5 e 1 %-p).....	192
Figura 4.120 - Detalhes das agulhas de CA_6 para os concretos contendo teores de sílica elevados (0,5 e 1 %-p).....	193
Figura 4.121 - Resistência mecânica de concretos alumina-magnésia,	

contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 100 µm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).....	194
Figura 4.122 - Variação linear dimensional (VLD) de concretos alumina- magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 100 µm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).....	195
Figura 4.123 - Porosidade aparente de concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 100 µm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).....	195
Figura 4.124 - Resistência à fluência de concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 100 µm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).....	196
Figura 4.125 - Variação dimensional dos concretos alumina-magnésia, contendo alumina hidratável (6 %-p), MgO < 45 µm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).....	197
Figura 4.126 - Taxa de expansão de concretos alumina-magnésia, contendo alumina hidratável (6 %-p), MgO < 45 µm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).....	198
Figura 4.127 - Expansão térmica dos concretos aluminosos ligados por alumina hidratável, sem e com microsilica (0 e 1 %-p).....	199
Figura 4.128 - Microestruturas de concretos alumina-magnésia contendo alumina hidratável (6 %-p), MgO < 45 µm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0 e 1 %-p).....	200
Figura 4.129 - Resistência mecânica dos concretos alumina-magnésia contendo alumina hidratável (6 %-p), MgO < 45 µm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0 e 1 %-p).....	201

Figura 4.130 - Porosidade aparente dos concretos alumina-magnésia contendo alumina hidratável (6 %-p), MgO < 45 µm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0 e 1 %-p).....	201
Figura 4.131 - Resistência à fluência dos concretos alumina-magnésia contendo alumina hidratável (6 %-p), MgO < 45 µm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0 e 1 %-p).....	202
Figura 4.132 - Variação dimensional dos concretos espinelizados <i>in-situ</i> , contendo aluminas tabulares (AT) ou magnésias eletrofundidas (ME) como agregados.....	203
Figura 4.133 - Taxa de expansão de concretos espinelizados <i>in-situ</i> , contendo aluminas tabulares (AT) ou magnésias eletrofundidas (ME) como agregados.....	204
Figura 4.134 - Microestruturas distintas de concretos espinelizados <i>in-situ</i> , contendo aluminas tabulares (AT) ou magnésias eletrofundidas (ME), após queima a 1500°C.....	205
Figura 4.135 - Características distintas observadas para os concretos espinelizados <i>in-situ</i> , contendo aluminas tabulares (AT) ou magnésias eletrofundidas (ME), após queima a 1500°C.....	206
Figura 4.136 - Reação dos grãos de MgO eletrofundida com a alumina, resultando na formação de espinélio.....	207
Figura 4.137 - Variação dimensional dos concretos espinelizados <i>in-situ</i> (sem microsilica), contendo aluminas tabulares (AT) ou magnésias eletrofundidas (ME) como agregados.....	208
Figura 4.138 - Formação de CA ₆ (para o concreto contendo aluminas tabulares) e CaO (para o concreto contendo magnésias eletrofundidas),	

após queima a 1500°C.....	209
Figura 4.139 - Rotas distintas de reação relacionadas ao CAC para os concretos contendo aluminas tabulares (AT) ou magnésias eletrofundidas (ME), para concretos sem microsilica (I).....	210
Figura 4.140 - (a) Resistência mecânica e (b) porosidade aparente em função da variação linear dimensional para concretos espinelizados <i>in-situ</i> , contendo aluminas tabulares (AT) ou magnésias eletrofundidas (ME) como agregados.....	211

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

AH_3 - tri-hidrato de alumínio

Al^{+3} - íons alumínio

$Al_{(g)}$ - alumínio gasoso

Al_2O_3 - alumina

$Al_2O_3 \cdot 1-2H_2O$ - boemita gel

$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ - baierita

b - largura

B_2O_3 - óxido de boro

C - carbono

Ca^{+2} - íons cálcio

CA - aluminato de cálcio

CA_2 - dialuminato de cálcio

CA_6 - hexaluminato de cálcio

$Ca_2Al_2O_7$ - guelenita

$CaAl_2O_8$ - anortita

CaB_4O_7 - tetraborato de cálcio

$CaCO_3$ - carbonato de cálcio

CAC - cimento de aluminato de cálcio

CAH_{10} - hidrato do cimento de aluminato de cálcio

C_2AH_8 - hidrato do cimento de aluminato de cálcio

C_3AH_6 - hidrato do cimento de aluminato de cálcio

$CaMgSiO_4$ - monticelita

CaO - óxido de cálcio

Ca_3SiO_5 - silicato tricálcico

CMAS - sistema cálcia - magnésia - alumina - sílica

CPTF - porcentagem acumulada de partículas

CO - monóxido de carbono

CO_2 - dióxido de carbono

C/S - razão cálcia/sílica

Cr^{+6} - cromo hexavalente

Cr_2O_3 - óxido de cromo

D - diâmetro

$D_{\text{Ca,Mg,Al,Si}}$ - coeficiente de difusão dos cátions cálcio, magnésio, alumínio e silício

D_L - diâmetro da maior partícula

D_P - diâmetro da partícula

D_S - diâmetro da menor partícula

dW/dt - taxa de secagem

E - módulo elástico

EDS - espectrômetro de energia-dispersiva

Fe_2O_3 - óxido de ferro

G - módulo de cisalhamento

h - altura

H_2O - água

H_2CO_3 - ácido carbônico

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - ácido oxálico

L - distância entre os apoios

L_i - comprimento inicial

LiF - fluoreto de lítio

L_f - comprimento final

M - massa

M_0 - massa inicial antes da secagem

M_f - massa final após secagem

Mg^{+2} - íons magnésio

$\text{Mg}_{(g)}$ - magnésio gasoso

MgAl_2O_4 - espinélio de alumínio e magnésio

MgCO_3 - carbonato de magnésio (magnesita)

MgCr_2O_4 - espinélio de cromo e magnésio

MgO - óxido de magnésio

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ - hidróxido de magnésio

$\text{MgO} \cdot (\text{NaPO}_3)_x$ - ligação fosfatada com magnésio e sódio

MnO - óxido de manganês

Mg_2SiO_4 - forsterita

M/S - razão magnésia / sílica

P_{ap} - porosidade aparente

P_i - peso imerso

$P_{máx}$ - força de ruptura

P_u - peso úmido

q - módulo ou coeficiente de distribuição

R - razão de espessura na interface alumina - espinélio

SiO_2 - sílica

W - perda de água de secagem

WC - carbetto de tungstênio

Δ - gradiente

α - alfa

γ - gama

ρ - rho

σ_R - tensão de ruptura

1 INTRODUÇÃO

Concretos refratários são amplamente empregados na indústria siderúrgica devido a facilidade de instalação e ao tempo de reparo inferior quando comparados aos tijolos. Estes aspectos contribuem para a redução de mão-de-obra, tempo de parada dos equipamentos e custos de instalação, propiciando o aumento de produtividade do setor.

No entanto, um aumento no consumo dos concretos ainda é limitado pelo desenvolvimento tecnológico de compostos contendo magnésia (MgO), devido à sua forte tendência à hidratação quando em contato com a água, podendo resultar na desintegração estrutural do material. Uma vez solucionados ou minimizados estes problemas, a combinação de refratariedade e resistência à corrosão da magnésia associada aos benefícios obtidos pela utilização de concretos certamente levará a uma ampliação do uso de refratários monolíticos e ao aumento de vida útil dos equipamentos revestidos por estes materiais. Tais aspectos contribuirão para o avanço da siderurgia no Brasil, setor este que o país apresenta um grande diferencial competitivo internacional.

Um dos benefícios da adição de MgO em concretos contendo alumina (Al_2O_3) é a formação de espinélio *in-situ* ($MgAl_2O_4$), por meio da reação entre estes dois óxidos em temperaturas superiores a $1000^\circ C$. A principal vantagem da incorporação deste composto em concretos refratários é a sua excelente resistência à corrosão por escórias básicas, possibilitando o aumento da vida útil de materiais empregados em painéis de siderurgia. Entretanto, assim como a hidratação da magnésia, a espinelização *in-situ* apresenta caráter expansivo, requerendo controle adequado de tal reação.

Por meio de uma parceria industrial, verificou-se a ocorrência de trincamentos constantes nas peças de sede de válvula de painéis, em diferentes estágios da vida do material. Durante as etapas iniciais de processamento do material (cura e secagem) tal efeito pôde ser atribuído à hidratação do MgO . Adicionalmente, após a primeira queima durante a aplicação, este trincamento era relacionado ao baixo nível de resistência

mecânica em temperaturas intermediárias. Contornados estes problemas, buscou-se então estudar a espinelização *in-situ*, uma vez que esta reação pode também resultar na geração de trincas.

Considerando-se estes aspectos, os principais desafios envolvidos neste trabalho foram: (i) o controle da hidratação da magnésia, (ii) a análise da resistência mecânica em temperaturas intermediárias, devido aos ligantes utilizados neste sistema e (iii) a avaliação dos fatores que interferem na formação de espinélio e seus efeitos nas propriedades do concreto.

Deste modo, o presente trabalho apresentou como objetivos o desenvolvimento de formulações de elevado desempenho por meio da comparação com referências comerciais, a avaliação da resistência à hidratação de tais materiais e a análise das propriedades mecânicas em temperaturas intermediárias. Como meta principal, realizou-se um extenso estudo do efeito das matérias-primas na espinelização *in-situ*.

O primeiro aspecto avaliado foi o projeto e desenvolvimento dos concretos refratários, por meio do adequado empacotamento e dispersão de partículas. Com a garantia de obtenção de formulações adequadas, iniciou-se então o estudo da hidratação da magnésia, visto que os concretos necessitam suportar tal reação sem sofrerem danos que resultem na sua desintegração estrutural. Dentre os resultados obtidos, destacou-se a nova filosofia de contenção dos efeitos deletérios da hidratação da magnésia, onde se procurou o aumento de resistência mecânica do concreto ao invés da inibição total da sua reação. Tais resultados apresentam um impacto científico e tecnológico, uma vez que uma rota alternativa para o controle de tal reação foi proposta.

Superando-se a questão da hidratação da magnésia, o próximo ponto avaliado foi a resistência mecânica em temperaturas intermediárias (350-1000°C), visto que o material em estudo requiritava cuidados durante a aplicação em tal faixa de temperatura. Com relação a este aspecto, um nível mínimo de resistência mecânica é essencial para evitar danos decorrentes de tensões termo-mecânicas oriundas do primeiro pré-aquecimento. Novamente, o desempenho dos concretos produzidos foi excelente, devido aos níveis de

resistência mecânica superiores aos de concretos comerciais da mesma classe.

Com a garantia da ausência de problemas ocasionados durante as primeiras etapas de processamento dos concretos alumina-magnésia (relacionados à hidratação da magnésia e resistência mecânica em temperaturas intermediárias), o alvo do projeto passou a ser a análise da espinelização *in-situ*. Importantes contribuições tecnológicas foram obtidas, com significativo avanço no controle da reação de espinelização.

A falta de uma análise geral da literatura sobre os parâmetros que interferem na expansão decorrente da espinelização motivou o desenvolvimento de uma análise sistêmica sobre o assunto. Deste modo, variações microestruturais foram realizadas por meio da seleção das matérias-primas deste sistema, evidenciando-se seus efeitos sobre a expansão e as propriedades de concretos espinelizados *in-situ*. Os parâmetros avaliados foram o teor de cimento de aluminato de cálcio, o tipo de ligante, a granulometria e pureza da magnésia, o teor de microsilica e o tipo de agregado.

Considerando-se a forte influência das matérias-primas sob a expansão decorrente da espinelização, a meta principal deste projeto pôde ser intitulada em inglês por “*Design of Residual Expansion based on Engineered Microstructure*”. Por meio deste estudo, a possibilidade de controle da expansão de acordo com os requisitos exigidos pela aplicação tornou-se viável, garantindo-se a flexibilidade de produção de concretos com excelente desempenho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Refratários monolíticos

2.1.1 Considerações gerais

Os materiais refratários pertencem a uma classe das cerâmicas caracterizada por suportar temperaturas elevadas por longos períodos, sem se decompor, permanecendo inertes em ambientes severos [1]. Sendo assim, além da sua refratariedade, são capazes de suportar carga, erosão e corrosão nas condições específicas de uso. Tais características possibilitam sua utilização no revestimento de equipamentos envolvidos no processamento de materiais em altas temperaturas, como o aço.

O desenvolvimento do setor siderúrgico, responsável por mais de 70 % do consumo de refratários no Brasil e no mundo [2-6], tem proporcionado uma significativa evolução tecnológica nas indústrias de refratários. Dentre os avanços, destaca-se a crescente substituição de tijolos por materiais monolíticos (especialmente os concretos), devido a vantagens como facilidade e rapidez de instalação, inferior custo de mão-de-obra e ausência de juntas susceptíveis à corrosão [7].

Em decorrência da melhoria na qualidade dos materiais refratários, verifica-se uma redução no seu consumo específico (kg refratários / tonelada de aço produzido) quando aplicados nas indústrias siderúrgicas [8]. Apesar deste cenário, a tendência quanto ao valor agregado destes materiais é crescente, em virtude dos desafios existentes para a área.

Nas últimas décadas, a queda da produção de refratários foi mais acentuada em refratários moldados do que em monolíticos [9], evidenciando-se assim a crescente preferência pela utilização de concretos em substituição a tijolos. Entretanto, uma maior ocupação da fatia de mercado dos monolíticos ainda é fortemente dependente do desenvolvimento de concretos contendo magnésia, devido aos diversos problemas que sua adição pode ocasionar no seu processamento. Uma vez resolvidas às dificuldades relacionadas à

produção deste tipo de material, a expectativa é de um novo salto de desenvolvimento no setor [10].

2.1.2 Tendências e desafios atuais em concretos refratários

Dentre os desenvolvimentos recentes de concretos refratários, destacam-se os avanços obtidos nas técnicas de instalação (concretos auto-escoantes, bombeáveis e peças pré-moldadas) e de secagem (adição de pó de alumínio e de fibras poliméricas). Adicionalmente, visando-se o aumento da refratariedade e a melhoria da resistência à corrosão, a redução do teor de cimento ou mesmo a sua substituição por outros tipos de ligantes (aluminas hidratáveis, sílica gel, fosfatos) são alternativas que apresentam interesse tecnológico [7,11].

Demandas atuais da indústria siderúrgica, incluindo elevadas temperaturas de serviço, melhor resistência a escórias básicas, menor contaminação do aço e elevada resistência ao choque térmico refletem na necessidade de desenvolvimento de novos tipos de materiais de elevado desempenho, como os concretos contendo carbono e magnésia [11].

Outra tendência em crescente expansão na área de monolíticos é a utilização de peças de concretos pré-moldadas. Problemas que limitam a produtividade das plantas siderúrgicas, como a necessidade de um elevado tempo de secagem para se evitar explosões e a redução da durabilidade dos concretos em decorrência de um processamento inadequado, podem ser minimizados por meio desta técnica de instalação.

As vantagens relacionadas à aplicação de blocos pré-formados envolvem a redução do tempo de instalação, a minimização da variabilidade do produto decorrente dos operadores e condições de processamento, o menor tempo de secagem quando comparado com a instalação direta no local, a redução do risco de explosão e a ausência da necessidade de equipamentos para mistura, cura e secagem dos concretos [12,13]. Como consequência destes aspectos, Hattanda e colaboradores [12] indicam o melhor desempenho

do material pré-formado em relação ao instalado diretamente no local de aplicação, como ilustra a Figura 2.1.

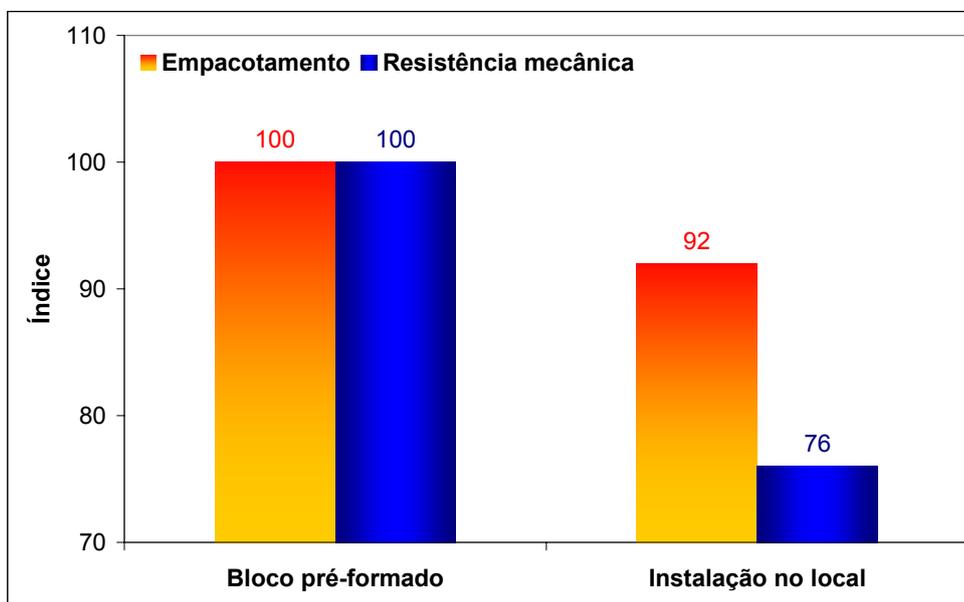


Figura 2.1 - Desempenho de blocos pré-formados frente aos materiais instalados na aplicação [12].

Devido a estes aspectos, uma extensa utilização de blocos pré-formados tem sido observada nas panelas de refino secundário. A demanda pela redução do tempo de reparo é especialmente válida para o fundo das panelas, devido ao severo dano por impacto em tal região. Um exemplo desta aplicação são as sedes de válvulas, peças que motivaram o estudo deste trabalho e que reúnem duas das principais tendências atuais da área de monolíticos, que são os concretos refratários alumina-magnésia e a aplicação por meio de blocos pré-formados.

2.2 Produção de concretos refratários espinelizados

2.2.1 Matérias-primas utilizadas

Os concretos refratários são constituídos de agregados refratários (partículas grosseiras), matriz (partículas finas), agentes ligantes e aditivos químicos. Nestes materiais, são duas as rotas para a incorporação do espinélio. A primeira abordagem consiste na adição de espinélios pré-formados, como agregados ou na matriz do concreto. A segunda alternativa é a espinelização *in-situ*, onde a magnésia e a alumina acrescentadas à matriz reagem entre si, resultando na obtenção de espinélio em uma faixa de temperaturas entre 1000-1500°C.

Considerando-se tais aspectos, os agregados normalmente utilizados são as aluminas tabulares, as aluminas eletrofundidas brancas ou espinélios pré-formados. Com relação aos componentes da matriz, nos concretos espinelizados *in-situ* são empregadas aluminas reativas, magnésias e microssílica. Para os concretos pré-espinelizados, substitui-se a magnésia e a alumina fina por frações finas de espinélios pré-formados. Nestes sistemas, os agentes ligantes mais importantes são os cimentos de aluminato de cálcio e as aluminas hidratáveis. Para possibilitar a adição de particulados finos, aditivos químicos são usados, influenciando em características como o comportamento reológico, o teor de água e o desenvolvimento de resistência mecânica durante a cura de concretos refratários.

2.2.1.1 Agregados

Os agregados refratários representam o “esqueleto” de um concreto refratário, constituindo de 60 a 85 % do total da formulação [14]. Suas características química e física influenciam nas propriedades finais do concreto, como a resistência à corrosão e ao choque térmico [7].

Dentre os agregados aluminosos, uma matéria-prima de excelente desempenho é a alumina tabular, apresentando elevada dureza, alto ponto de

fusão e inércia química. As aluminas tabulares são materiais sintéticos de pureza elevada, totalmente densificadas por meio da sinterização e recristalização da α -alumina na temperatura de 1800°C [15]. Uma característica particular desta classe de aluminas é a sua microestrutura, caracterizada por grãos que contêm uma grande quantidade de poros fechados (Figura 2.2), contribuindo para o aumento da resistência ao choque térmico de concretos refratários [7,15]. Adicionalmente, devido a sua pequena quantidade de poros abertos, um menor consumo de água é requisitado para uma moldagem adequada dos concretos.

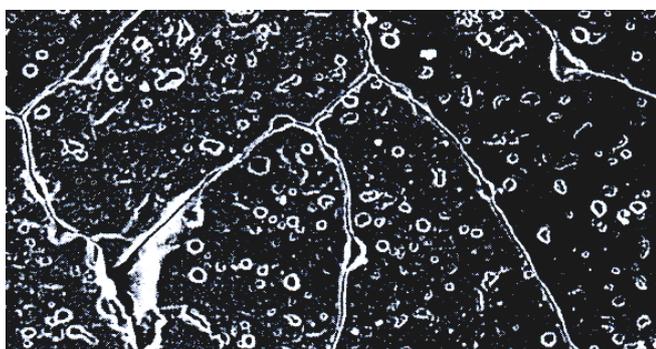


Figura 2.2 - Microestrutura característica dos agregados de aluminas tabulares [15].

As aluminas eletrofundidas brancas, por outro lado, apresentam majoritariamente poros abertos. Por não possuírem uma microestrutura semelhante ao das aluminas tabulares, seus grãos absorvem uma maior quantidade de água e possuem inferior resistência ao choque térmico. Estas matérias-primas são obtidas pela fusão de aluminas calcinadas [7].

Em decorrência do seu processamento e de suas características mais nobres, as aluminas tabulares apresentam desempenho superior. Sendo assim, para concretos espinelizados, o uso de tais aluminas é preferível, devido às severas solicitações termo-mecânicas as quais o material é submetido durante o uso em painéis de siderurgia.

2.2.1.2 Matriz de concretos espinelizados *in-situ*

Partículas finas são adicionadas em concretos refratários visando-se o preenchimento dos vazios deixados pelos agregados, possibilitando maior densidade de empacotamento, redução do consumo de água e obtenção de melhores propriedades a frio e a quente. Além disso, os componentes da matriz podem reagir entre si em altas temperaturas, como é o caso da espinelização *in-situ*, onde a alumina e a magnésia reagem, originando o espinélio em temperaturas superiores a 1000°C.

Aluminas reativas são aluminas calcinadas intensamente moídas e que possuem uma grande fração volumétrica (20 - 90 %) de cristais primários menores do que 1 µm [15]. Um aspecto importante desta matéria-prima é a sua área superficial, pois influencia a velocidade de sinterização e a velocidade de reação com outros componentes da matriz.

Outra matéria-prima usualmente utilizada em concretos é a microssílica, um material extremamente fino constituído por sílica amorfa. Mesmo com a busca pela redução de seu consumo devido à possibilidade de gerar fases de baixa refratariedade quando combinada com o CaO e a Al₂O₃, sua adição é benéfica para algumas propriedades dos concretos refratários. A microssílica interfere particularmente na fluidez e na cura dos concretos [16].

Para concretos alumina-magnésia, a microssílica apresenta funções importantes: além da capacidade de agir como um agente lubrificante reduzindo o atrito entre as partículas do concreto, devido à sua forma esferoidal e ao seu pequeno tamanho de partícula ($D_{\text{médio}} \sim 0,1 \mu\text{m}$) [17], esta colabora para a redução da velocidade de hidratação do MgO, minimizando seus efeitos [18]. Além disso, durante a espinelização *in-situ* sua presença em pequenos teores possibilita a formação de fase líquida e a acomodação da expansão proveniente da formação de espinélio [19].

A matéria-prima mais sensível na produção de concretos espinelizados *in-situ* é a magnésia, atuando de forma particular desde o momento da adição de água ao concreto até a espinelização *in-situ*.

Uma das rotas para obtenção da magnésia é a calcinação da magnesita (MgCO_3), um mineral que contém 47,8 % de MgO e 52,5 % de CO_2 [20]. Dependendo da temperatura de tratamento térmico, distintas fontes de magnésia são obtidas. Para uma faixa entre $\sim 900\text{-}1300^\circ\text{C}$, a matéria-prima obtida é a magnésia cáustica (calcinada). Se o tratamento térmico envolver temperaturas superiores ($\sim 1500\text{-}2000^\circ\text{C}$) o sinter de magnésia é obtido. Para tratamentos conduzidos em um estado fundido (temperatura superior a 2800°C) o produto obtido é a magnésia eletrofundida [21].

O aumento na temperatura de calcinação propicia o crescimento dos cristais primários de MgO . Sendo assim, as magnésias cáusticas apresentam tamanhos de cristais entre $1\text{-}20\ \mu\text{m}$ [22]. Quanto menor o tamanho de cristal, maior a área superficial do grão de magnésia, implicando em menor resistência à corrosão do grão e maior tendência à hidratação. A Figura 2.3 ilustra o efeito do tamanho do cristal primário da magnésia [23,24].

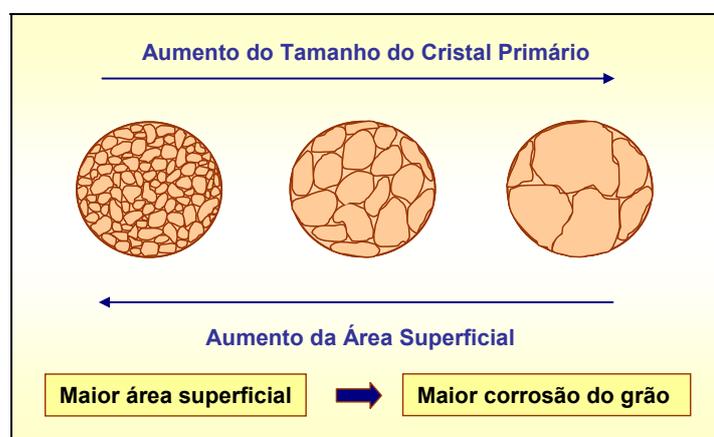


Figura 2.3 - Efeito do tamanho do cristal primário da magnésia [23].

A seleção do tipo de magnésia para concretos espinelizados *in-situ* deve considerar os aspectos citados acima. Por exemplo, a adição de magnésias cáusticas pode propiciar uma maior velocidade de formação de espinélio, mas também de hidratação do MgO , podendo levar à desintegração do material. Por outro lado, a magnésia eletrofundida apresenta menos problemas de hidratação, porém é menos eficiente para a reação de espinelização. Já o

sínter de magnésia encontra-se em uma situação intermediária, possuindo uma menor velocidade de hidratação quando comparado à magnésia cáustica, e uma maior velocidade de espinelização em relação à magnésia eletrofundida. Deste modo, o sínter de MgO é normalmente utilizado para esta aplicação.

Outras características da magnésia, como o tamanho de grão, a pureza química e a razão CaO/SiO₂ também interferem nas reações de hidratação e espinelização. Estes aspectos serão abordados em seções posteriores.

2.2.1.3 Espinélios Pré-Formados

O meio mais simples para a obtenção do espinélio é a mistura dos óxidos de alumínio e magnésio. Esta reação exige uma temperatura relativamente elevada para ultrapassar a energia química necessária para o início da reação. Após a síntese, o produto obtido é moído até se atingir a distribuição granulométrica desejada [25].

Uma vez que a velocidade de difusão dos cátions Mg⁺² e Al⁺³ é baixa, o processo de formação de espinélio é caracteristicamente lento, sendo necessário um grande número de vacâncias e uma temperatura elevada para garantir a difusão. Uma alternativa eficiente para se aumentar a taxa de reação é por meio do uso de agentes mineralizadores, que atuam como transportadores dos íons de magnésio e alumínio e auxiliam na criação de vacâncias. Como pode ser analisado nas Figuras 2.4 e 2.5, estes agentes influenciam fortemente a taxa de produção de espinélio [25].

Outra forma de se sintetizar o espinélio é a fusão de materiais iniciais como a magnésia e a alumina calcinada, levando à sua reação no estado fundido. Posteriormente, o produto formado é resfriado e moído até se obter os agregados ou pós com o tamanho desejado. A principal vantagem desta técnica em relação a anterior é que o espinélio produzido apresenta maior pureza e é mais homogêneo. Como esta técnica necessita de temperaturas muito elevadas, o processo se torna oneroso.

Espinélios estequiométricos são amplamente utilizados na indústria de refratários. Dependendo do tipo de espinélio empregado, diferentes respostas

são obtidas em termos de sinterabilidade, resistência mecânica e resistência à corrosão, sendo importante a correta seleção do tipo de espinélio conforme as solicitações durante a aplicação do material.

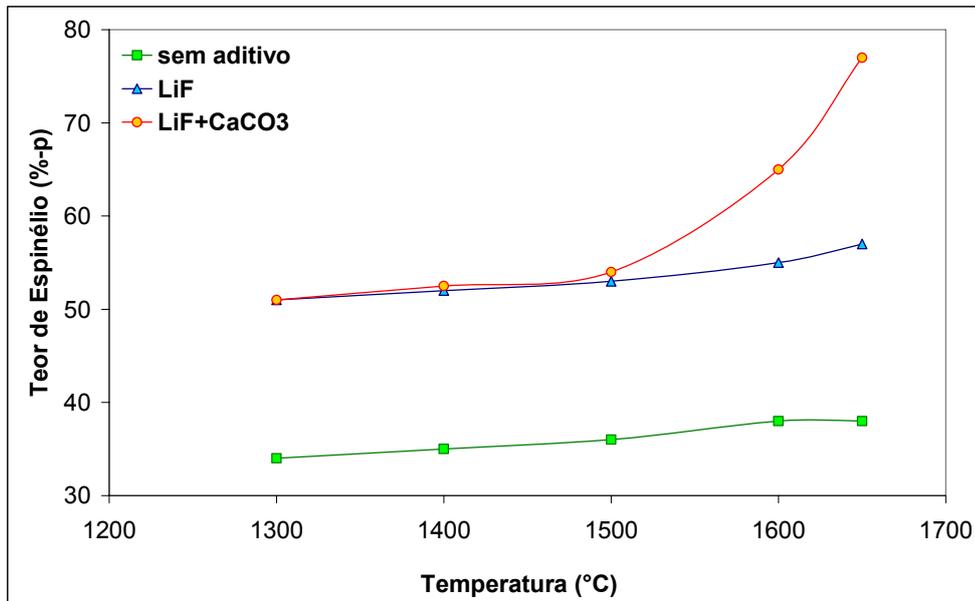


Figura 2.4 - Efeito do LiF e do LiF+CaCO₃ na produção de MgAl₂O₄ [25].

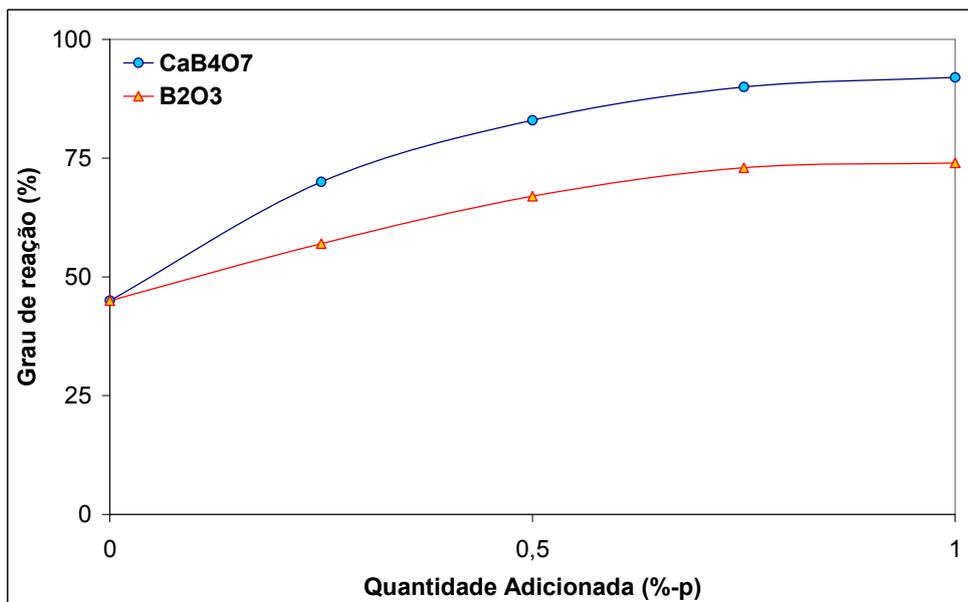


Figura 2.5 - Efeito do CaB₄O₇ e do B₂O₃ na produção de MgAl₂O₄ [25].

O espinélio estequiométrico é denotado por $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, sendo composto por 71,67 %-p de Al_2O_3 e 28,33 %-p de MgO . No entanto, a maioria dos espinélios produzidos apresenta um excesso de MgO ou Al_2O_3 , denominando-os ricos em magnésia ou ricos em alumina. A Figura 2.6 apresenta o diagrama de equilíbrio do sistema $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [1].

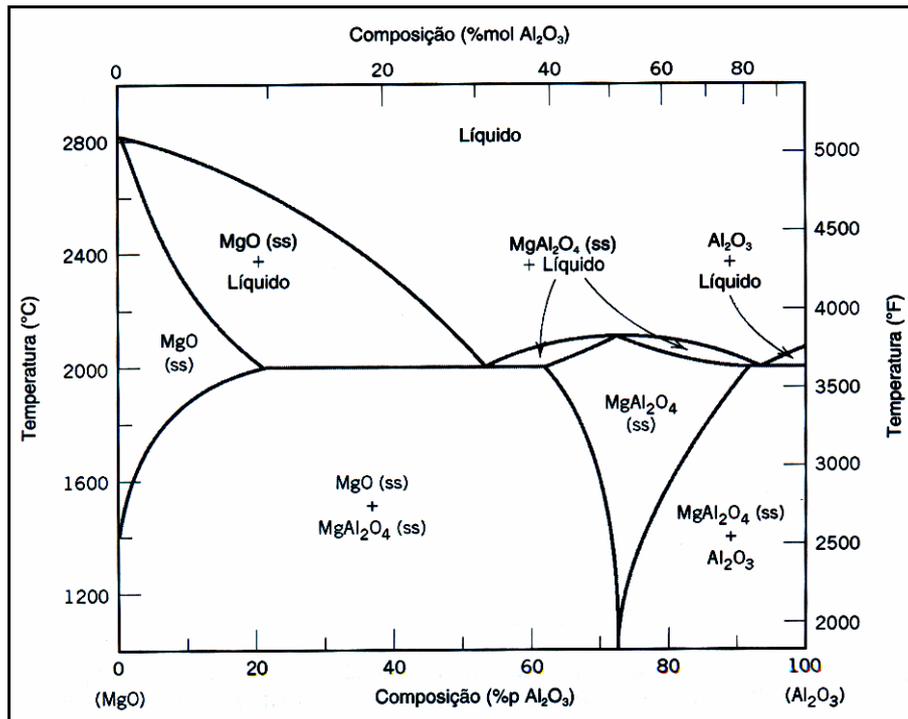


Figura 2.6 - Diagrama de equilíbrio $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [1].

Comercialmente, são encontrados espinélios ricos em magnésia (MR 66) e ricos em alumina (AR 78 e AR 90). Esta notação adotada é a empregada pela Almatís, uma das maiores produtoras destes materiais. O espinélio rico em MgO (MR 66) possui uma pequena quantidade de magnésia livre, podendo auxiliar no desenvolvimento de uma fase secundária de espinélio. Esta magnésia livre também é útil como agente de cura de corpos fosfatados. No entanto, problemas são verificados na utilização do espinélio MR 66 em água, devido a tendência da magnésia à hidratação.

Por outro lado, os espinélios ricos em alumina (AR 78 e AR 90) podem ser inseridos a concretos, para aplicações siderúrgicas. O teor recomendado

para concretos é de 15-30%-p. A diferença entre o AR 78 e o AR 90 se relaciona ao teor de alumina que cada um possui (78 ou 90 %-p). A adição destes espinélios propicia o aumento de resistência à penetração de escórias, resistência ao choque térmico, resistência mecânica à quente e melhores propriedades termo-mecânicas [26].

2.2.1.4 Ligantes para Concretos Aluminosos Espinelizados

2.2.1.4.1 Cimentos de Aluminato de Cálcio (CAC)

O cimento de aluminato de cálcio é o ligante mais comum de concretos refratários, devido à sua capacidade de desenvolver uma elevada resistência mecânica em um pequeno intervalo de tempo de cura, aumentando resistência mecânica a verde do material [7].

Estes cimentos são constituídos por misturas de alumina e cálcio e normalmente são classificados de acordo com o seu teor de alumina. Para aplicações refratárias, os cimentos utilizados são os de 70 e 80 %-p de alumina. Enquanto o cimento com 80 %-p de Al_2O_3 apresenta maior refratariedade, sua resistência mecânica a verde é inferior, devido ao menor teor de CaO.

As principais fases mineralógicas anidras presentes no cimento são o CA, CA_2 e $C_{12}A_7$ (onde C=CaO e $A=Al_2O_3$), sendo responsáveis pela pega hidráulica observada nos CACs [27]. A quantidade de cada uma dessas fases varia entre os cimentos comerciais existentes.

O monoaluminato de cálcio (CA ou $CaO.Al_2O_3$) ocorre em maiores quantidades e desenvolve a maior resistência mecânica durante um tempo relativamente curto, quando comparado com as outras fases do cimento. Embora o início da pega desta fase seja um pouco lento, seu endurecimento é muito rápido após o início do processo. Diferentemente, a fase $C_{12}A_7$ ($12CaO.7Al_2O_3$) se hidrata rapidamente. Já o dialuminato de cálcio (CA_2 ou $CaO.2Al_2O_3$) apresenta uma menor velocidade de hidratação e desenvolve menor resistência mecânica após 24 horas de cura [28].

Diversas fases hidratadas são formadas pela reação da água com estes aluminatos de cálcio. Quatro hidratos predominantes são produzidos na pega do cimento: CAH_{10} ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$), C_2AH_8 ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$), C_3AH_6 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$) e AH_3 ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) [27]. O tipo e a quantidade de hidrato formados dependem das fases mineralógicas do CAC, da razão cimento/água e da temperatura da reação.

A temperatura de cura é o parâmetro que mais influencia no tipo de hidrato formado. Para temperaturas menores do que $15^\circ C$ formam-se o CAH_{10} e a alumina gel. Em temperaturas entre 15 e $40^\circ C$ são obtidos o C_2AH_8 , o C_3AH_6 e o AH_3 . Para temperaturas superiores a $40^\circ C$ produzem-se o C_3AH_6 e o AH_3 , as fases hidratadas do cimento de maior estabilidade [29]. Deste modo, a cura em baixas temperaturas não é adequada, pois resulta na formação de CAH_{10} , fase de baixa instabilidade que pode resultar na explosão do concreto durante o seu aquecimento.

Sendo assim, o aumento de temperatura modifica o tempo de pega do cimento (início do endurecimento), por definir os hidratos que serão formados. Adicionalmente, o teor de água do concreto influencia no tempo de pega: um elevado teor de água favorece o aumento do tempo de pega (por gerar o hidrato mais solúvel, que é o AH_3), enquanto a falta de água possibilita a redução do tempo de pega (por favorecer a nucleação do hidrato menos solúvel e mais estável, o C_3AH_6) [27].

Deste modo, o conhecimento do tipo de cimento utilizado, o controle do teor de água e da temperatura de cura são parâmetros fundamentais para a obtenção de um concreto refratário ligado por CAC, uma vez que interferem no desenvolvimento da resistência mecânica a verde, no tempo de trabalhabilidade e na secagem do concreto.

De acordo com estas considerações, o desenvolvimento máximo de resistência mecânica e as condições mais seguras para a secagem são obtidos por meio da cura em ambiente saturado por um intervalo de 24 horas em temperaturas superiores a $40^\circ C$. É válido ressaltar que a presença de outras fases no concreto, como a magnésia, influencia no mecanismo de hidratação

do cimento, sendo necessário avaliar o efeito de interação entre o cimento e o MgO.

A secagem de concretos contendo cimento deve ser realizada de forma cautelosa, iniciando-se com um patamar a 110°C para a remoção da água livre do concreto e para a completa conversão das fases metaestáveis do cimento para o estado estável [30].

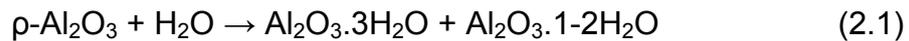
Com o aumento da temperatura, ocorre a decomposição das fases hidratadas do cimento, até o reaparecimento de CaO e Al₂O₃ em temperaturas próximas a 600°C. Elevando-se ainda mais a temperatura, voltam a ser formadas as fases CA e CA₂. Em temperaturas de 1400-1500°C, o CA₂ presente reage com a alumina do concreto, gerando a fase CA₆, de elevada refratariedade. Devido a estas transformações, concretos contendo CAC apresentam excelente resistência mecânica após a secagem a 110°C, seguida por uma queda de resistência em temperaturas intermediárias [31].

2.2.1.4.2 Aluminas Hidratáveis

Em concretos contendo microssílica o uso de cimento é indesejável, devido à formação de fases de baixa refratariedade no sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂, como a guelenita e a anortita [15]. Com um teor de CaO inferior a 0,1 %-p, ligantes compostos por aluminas hidratáveis possibilitam ao concreto a melhoria da resistência à corrosão e das propriedades a quente, levando a um desempenho superior em aplicações onde a presença de CaO não é tolerada [32].

Dentre as fases cristalinas da alumina hidratável, a alumina-rho (ρ) é a que apresenta menor cristalinidade, podendo ser produzida, por exemplo, pela desidratação da gibsita em vácuo a 600°C. Os produtos comerciais de aluminas hidratáveis baseiam-se na capacidade de re-hidratação da alumina-rho (ρ), uma alumina metaestável com propriedades de endurecimento hidráulico na temperatura ambiente.

Esta alumina de transição reage com a água da seguinte maneira [33]:



O primeiro produto da reação é a baierita e o segundo é a boemita gel. A formação destes géis após a secagem são responsáveis pela resistência mecânica a verde neste sistema. Estes géis cristalizáveis interagem com as partículas da matriz dos concretos, restringindo seu movimento.

Esta reação de hidratação é bastante sensível à temperatura de cura do concreto, sendo pouco intensa em baixas temperaturas ($< 5^\circ\text{C}$), mas ativada em temperaturas mais elevadas ($> 30^\circ\text{C}$) [33]. A presença de compostos específicos pode influenciar a reação de hidratação da alumina-rho. Em concretos contendo magnésia, este óxido reage com a alumina ocasionando à formação de hidrotalcita [34-36], acelerando a cura do concreto e alterando propriedades como a resistência mecânica a verde.

Um aspecto interessante da alumina-rho se relaciona a sua morfologia: sua elevada área superficial (200-300 m^2/g) não é somente resultante do seu pequeno tamanho de partícula ($\sim 10 \mu\text{m}$), mas também devido às elevadas áreas de suas superfícies internas [37].

Uma vantagem das aluminas hidratáveis é que estas não necessitam de um ambiente úmido durante a cura para desenvolver sua resistência mecânica. No entanto, estes ligantes requisitam maiores tempos de mistura e ocasionam uma baixa permeabilidade do concreto, sendo assim sensíveis a etapas do processamento como a mistura e a secagem.

Uma vez que concretos contendo aluminas hidratáveis apresentam baixos níveis de porosidade e permeabilidade após a cura, a secagem destes materiais deve ser controlada para se evitar riscos de explosão durante o aquecimento inicial (100-300 $^\circ\text{C}$) [38]. Apesar da presença de uma pequena quantidade de vapor de água em temperaturas superiores (350-600 $^\circ\text{C}$), esta não contribui para a explosão, possibilitando a utilização de taxas de aquecimento mais elevadas a partir desta faixa de temperatura.

Outro aspecto importante relacionado às aluminas hidratáveis é o seu comportamento mecânico em temperaturas intermediárias. Estudos recentes apontam para um decréscimo de resistência mecânica em temperaturas

próximas a 1000°C [39], o que pode ocasionar, durante o aquecimento, a geração de trincas associadas às tensões térmicas geradas. Esta queda de resistência mecânica possivelmente está associada a desidratação da baierita e da boemita e também as subseqüentes transformações de fases cristalinas da alumina (por exemplo, de θ para α). Uma alternativa para minimizar este problema é a adição de agentes capazes de manter constante a resistência mecânica do sistema, sem comprometer a refratariedade e a resistência à corrosão do concreto.

2.2.1.5 Aditivos Químicos

A principal função dos aditivos é auxiliar na correta dispersão da matriz do concreto, possibilitando a incorporação de pós ultra-finos e levando a uma maior densidade de empacotamento dos agregados e redução do teor de água. Conseqüentemente, reduções na porosidade e melhorias nas propriedades mecânicas são obtidas.

Adicionalmente, a tendência de utilização de concretos auto-escoantes e bombeáveis demanda a produção de materiais com alta fluidez. Em paralelo, a procura pela redução do consumo de água visa à facilidade de secagem e a obtenção de propriedades superiores após a instalação. Diminuir o teor de água também é vantajoso para concretos contendo MgO, dada à sua afinidade à hidratação. Deste modo, a dispersão de partículas da matriz é um requisito essencial para a produção de concretos de elevada fluidez associada a um baixo teor de água [40,41].

Os mecanismos de dispersão envolvem a estabilização eletrostática e a estabilização estérica. A combinação destes dois mecanismos resulta na estabilização eletroestérica. A estabilização eletrostática consiste na formação de uma nuvem de íons ao redor de cada partícula (dupla camada elétrica). A repulsão eletrostática entre as nuvens de íons formadas mantém afastadas as partículas. O princípio de atuação da estabilização estérica se relaciona com a adsorção de macromoléculas poliméricas na superfície das partículas, promovendo um impedimento mecânico de aproximação das partículas. Já na

estabilização eletroestérica, além da barreira mecânica decorrente das moléculas poliméricas, existe a barreira eletrostática, advinda de íons dissociados do aditivo ou da própria suspensão [17].

Diversos aditivos comerciais estão disponíveis. Geralmente, estes interferem na cura dos concretos (especialmente os ligados por CAC), influenciando no desenvolvimento da resistência mecânica a verde. Alguns dispersantes comuns são o ácido cítrico e o ácido bórico, que atuam como retardantes de pega; agentes aceleradores, como o carbonato de lítio e o carbonato de sódio; e dispersantes que reduzem o consumo de água, como os polycarboxilatos [7,14,42,43].

2.2.2 Processamento de Concretos Refratários

A produção de concretos refratários envolve uma série de estágios para a obtenção do desempenho máximo em serviço. Estas etapas englobam o desenvolvimento de formulações por meio de modelos de empacotamento de partículas, a mistura do pó com a água, a cura e a secagem do material moldado, e a sinterização para obtenção do produto final.

Para verificar o comportamento do material e seu desempenho, alguns ensaios de caracterização devem ser utilizados. Análises sobre a adequação da formulação e sobre o teor de água da composição podem ser obtidas por meio de ensaios de fluidez. Já a cura do concreto pode ser acompanhada pelo ensaio de resistência mecânica em função do tempo de cura. Análises termogravimétricas permitem a avaliação da secagem do material. Finalmente, ensaios como a refratariedade sob carga, fluência e módulo de ruptura a quente possibilitam o acompanhamento do material nas temperaturas de serviço. Estas caracterizações permitem um adequado projeto de microestrutura, para se alcançar o máximo desempenho do concreto, avaliando-se desde a instalação até o seu desempenho termomecânico.

2.2.2.1 Empacotamento de Partículas

Um aspecto crítico com relação às matérias-primas empregadas em concretos refratários envolve a distribuição de tamanhos de partículas. De forma geral, o estudo do empacotamento é definido como a correta seleção da proporção e do tamanho adequado dos materiais particulados, de modo que os vazios maiores são preenchidos com partículas menores, cujos vazios serão novamente preenchidos com partículas ainda menores [17].

Embora diversos modelos de empacotamento tenham sido propostos, os modelos de Furnas e de Andreasen são amplamente utilizados. Enquanto o modelo de Furnas apresenta uma abordagem discreta, Andreasen propõe uma abordagem contínua, mostrando que, em distribuições reais de partículas, todos os tamanhos (diâmetros) podem estar presentes.

Um aperfeiçoamento dos modelos de Furnas e Andreasen resulta no modelo de Alfred, introduzindo o conceito do tamanho mínimo de partículas na equação de Andreasen e revisando matematicamente o modelo de Furnas. A equação que representa o modelo de Alfred é [17]:

$$\text{CPTF} = \left(\frac{D_P^q - D_S^q}{D_L^q - D_S^q} \right) \cdot 100 \quad (2.2)$$

onde CPTF é a porcentagem acumulada de partículas menores que D_P , D_P é o diâmetro da partícula, D_S é o diâmetro da menor partícula, D_L é o diâmetro da maior partícula e q é o módulo ou coeficiente de distribuição.

O valor do coeficiente de distribuição (q) representa a inclinação da curva “CPTF x D_P ” e, assim, controla a razão entre a quantidade de partículas finas (matriz) e grosseiras (agregados). À medida que o valor de q é reduzido a quantidade de matriz do concreto refratário é aumentada. Sendo assim, por meio do projeto de empacotamento de partículas, podem ser obtidos materiais com características distintas.

A distribuição granulométrica influencia nas propriedades reológicas dos concretos. Para entendê-las, é necessário avaliar os fenômenos que ocorrem

na matriz, nos agregados e os decorrentes da interação entre a matriz e os agregados, devido à extensa faixa granulométrica destes materiais. No caso das partículas finas (de elevadas áreas superficiais) há uma predominância de ação das forças de superfície que atuam sobre as mesmas, enquanto em partículas maiores manifestam-se as forças de natureza mássica ou gravitacional [17].

De um modo geral, a quantidade de matriz determina a fluidez do concreto: um teor elevado auxilia na obtenção de uma alta fluidez, enquanto que uma quantidade reduzida de finos dificulta a movimentação dos agregados, ocasionando uma baixa fluidez. Sendo assim, concretos refratários com $q = 0,21$ (alta quantidade de matriz) são auto-escoantes, enquanto concretos com $q = 0,31$ devem ser moldados por vibração. Materiais multifuncionais de elevado desempenho podem ser obtidos por meio do uso de um coeficiente de distribuição intermediário (0,26), garantindo flexibilidade de instalação (moldagem por vibração ou auto-escoabilidade de acordo com o teor de água aplicado) e excelentes propriedades termomecânicas [44].

O coeficiente de empacotamento interfere não somente nas propriedades reológicas, mas também em outros parâmetros, como o comportamento de secagem, a fluência e o desempenho mecânico dos concretos refratários. Considerando estes outros aspectos, os concretos com $q = 0,26$ apresentam o melhor desempenho, já que combinam boas propriedades reológicas (suscetíveis ao bombeamento), facilidade de mistura, velocidade de secagem adequada e ótimo desempenho termomecânico [45,46].

2.2.2.2 Mistura

A mistura de concretos refratários envolve as etapas de homogeneização inicial das partículas por meio da quebra dos aglomerados do pó seco, seguida pela da adição de água ao pó, levando-o a um estado fluido e posterior mistura do material, após total adição de água, até torná-lo estável e homogêneo [47].

Estudos recentes [47,48] indicam que o melhor método de adição de água em um concreto envolve sua incorporação em dois estágios. Primeiramente, aproximadamente 75 % do total de água necessário deve ser adicionado a uma taxa constante até atingir o ponto de virada (onde há a transformação do pó seco para um estado fluido). Este ponto pode ser observado através do aumento do valor de torque da mistura. A adição de água é então interrompida até que o concreto atinja um valor de torque máximo. Após alcançá-lo, o restante da água é adicionado, prosseguindo a mistura até a sua estabilização.

Um aspecto relevante que influencia a mistura do concreto é a sua quantidade de matriz. Uma maior quantidade de finos propicia uma maior tendência à aglomeração, resultando em um aumento do torque máximo. Neste caso, a metodologia de adição de água em dois estágios é ainda mais importante, para se garantir a eficiência de mistura da composição. Sendo assim, concretos com menores coeficientes de empacotamento são mais influenciados pelo procedimento de mistura. Do mesmo modo, concretos contendo matérias-primas sensíveis a água, como a magnésia, também necessitam de cuidados durante a mistura. Adicionalmente, este método de adição de água em dois estágios possibilita a obtenção de melhores valores de fluidez do concreto, uma vez que a matriz é apropriadamente dispersa [48].

2.2.2.3 Cura

O estágio de cura de um concreto é caracterizado pela hidratação dos ligantes, incluindo o tempo de pega e o desenvolvimento da resistência mecânica a verde do material. No caso de concretos contendo magnésia, sua hidratação também evolui durante este período.

A cura do concreto se inicia logo após a mistura com a água. Muitas vezes, a reação com a água é acelerada, seja por um excesso de ligante, pelo tipo de aditivo empregado ou pela presença de fases como o MgO.

O início da pega é um fator de processamento importante, pois determina o tempo disponível para a moldagem das peças. Uma forma de se

analisar a trabalhabilidade do concreto (tempo disponível para a moldagem) é o ensaio de fluidez em função do tempo: quando esta atinge um valor crítico (~ 60 %), a obtenção de uma moldagem correta é dificultada. Este problema de aceleração do tempo de pega é ainda mais grave para peças grandes e pode ser controlado por meio da correta seleção do dispersante do sistema.

O período de cura também determina o tempo para a desmoldagem do material, uma vez que nele ocorre o desenvolvimento da resistência mecânica a verde associado à hidratação dos ligantes [49]. Um valor mínimo de resistência mecânica deve ser atingido para se garantir uma desmoldagem adequada, sem a geração de defeitos no concreto. Após o concreto ser retirado do molde, inicia-se a sua secagem, uma etapa que antecede a sinterização, para a retirada de água livre e decomposição dos hidratos formados (dos ligantes ou das fases presentes no material).

2.2.2.4 Secagem

Os recentes avanços obtidos na área de concretos refratários resultaram em melhorias no empacotamento de partículas, gerando redução dos níveis de porosidade e de permeabilidade. Conseqüentemente, aumentou-se a dificuldade de secagem e o risco de explosão do material durante esta etapa [50].

Após a cura, os concretos possuem água retida fisicamente nos poros e água quimicamente ligada. Para assegurar sua completa remoção, a secagem deve ser conduzida em temperaturas acima do ponto de ebulição da água. O processo de eliminação de água é associado a três estágios: evaporação e ebulição da água livre e decomposição dos hidratos.

O estágio de evaporação ocorre entre a temperatura ambiente e ~ 100°C. Como não há grande pressurização de água, neste período é baixo o risco de explosão. Com a continuidade do aquecimento da peça, o ponto de ebulição da água é atingido. Neste segundo estágio (entre 100-170°C), a geração de vapor aumenta substancialmente com o aumento da temperatura, levando à pressurização do sistema e aumentando a possibilidade de

explosão. O último estágio da secagem (temperaturas superiores a 200°C) envolve a decomposição dos hidratos, ou seja, a remoção da água quimicamente ligada. Neste ponto, têm-se baixas velocidades de secagem, não havendo problemas relacionados à explosão [51].

A taxa de aquecimento afeta o comportamento de secagem do concreto. No estágio de evaporação, a pressão gerada é relativamente baixa e o transporte de vapor de água é controlado pela difusão do gás pelos poros. Sendo assim, uma maior taxa de aquecimento propicia um menor tempo para se atingir a temperatura de ebulição, resultando em uma menor perda de massa. Durante a ebulição, elevar a taxa de aquecimento implica em um maior aprisionamento de bolhas de ar (vapor) no interior dos poros, ocasionando aumento de pressurização do sistema, aumentando-se o risco de explosão [52,53].

2.2.2.5 Sinterização

A sinterização representa a consolidação de um corpo verde durante a queima, resultando normalmente na sua retração e densificação. No entanto, dependendo do sistema, este efeito não é observado [54]. Concretos que apresentam reações expansivas durante a queima, como os espinelizados *in-situ*, podem apresentar, após a sinterização, um aumento de porosidade, caso a expansão decorrente da reação de espinelização prevaleça sobre a densificação.

Um processo descontrolado de sinterização pode também resultar no crescimento anormal de grãos, afetando as propriedades mecânicas e também a resistência à fluência. Adicionalmente, os defeitos incorporados em etapas anteriores à sinterização são amplificados durante a queima, influenciando de forma negativa no desempenho do material. Esta etapa do processamento é de fundamental importância, uma vez que determina as propriedades finais do produto.

2.3 Concretos contendo óxido de magnésio

2.3.1 Hidratação da magnésia

Materiais refratários compostos por magnésia apresentam elevada refratariedade (temperatura de fusão de 2800°C), resistência termo-mecânica e à corrosão, associados a um custo relativamente reduzido. No entanto, a adição de óxido de magnésio a concretos não é simples, podendo acarretar problemas de processamento como a diminuição da fluidez, além de danos mecânicos decorrentes da expansão volumétrica proveniente da sua reação de hidratação.

A hidratação do MgO ocorre quando este é exposto à água líquida (como na mistura dos concretos), ao vapor de água (na etapa de secagem) ou à umidade (no intervalo de estocagem de matérias-primas ou peças pré-moldadas). De modo simplificado, as principais reações que descrevem este processo são [55,56]:



A formação de hidróxido de magnésio (brucita) ocorre preferencialmente quando há disponibilidade de água no meio (como nos concretos). Essa reação (equação 2.3), propicia um aumento de pH do sistema, favorecendo a dissolução de CO₂ na água, resultando na produção de ácido carbônico (H₂CO₃). O MgO então reage com esse ácido, levando à geração de magnesita (MgCO₃, equação 2.4), de aspecto semelhante a uma camada de bolor. Este processo ocorre principalmente em sínteres de magnésia estocados por longos períodos de tempo e na superfície de peças pré-moldadas expostas ao ar [57-59].

Quando a hidratação ocorre em um meio poroso como os concretos refratários, existe uma tendência de acomodação do volume adicional

inicialmente gerado pela formação de brucita na estrutura, preenchendo os poros do material. Em alguns casos, este efeito pode inclusive aumentar a sua rigidez [60]. Com a evolução da reação e devido ao crescimento dos cristais de hidróxido, tensões de compressão se desenvolvem na estrutura do material. Caso estas tensões superem a resistência mecânica do corpo, este se rompe e rapidamente se desintegra na forma de pó. Este fenômeno pode ser observado na Figura 2.7, por meio da variação percentual do módulo elástico (E) em função do tempo de hidratação, onde as diferentes curvas indicam materiais com características distintas [61].

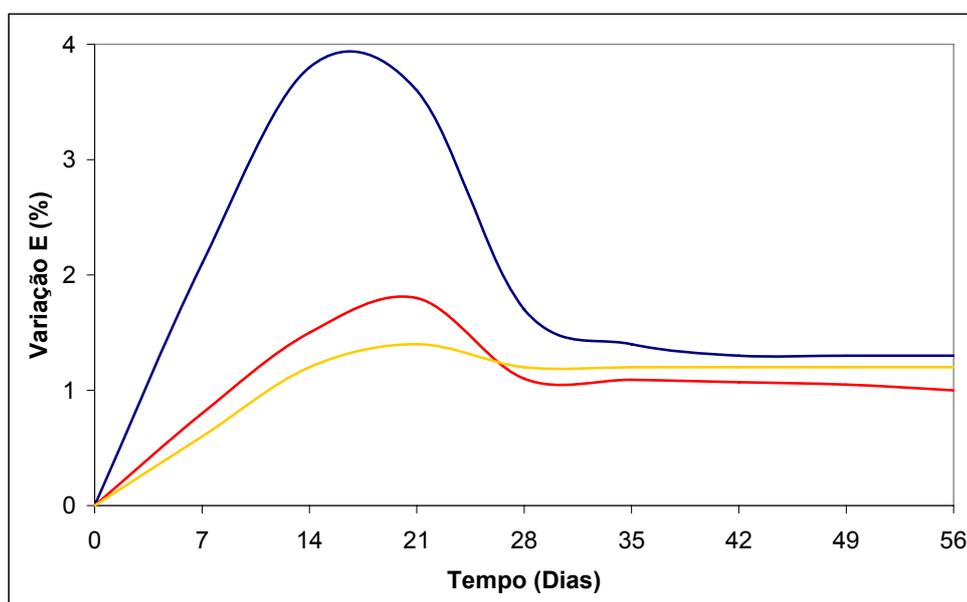


Figura 2.7 - Variação do módulo elástico (E) em função do tempo [61].

Deste modo, é válido ressaltar que a total inibição da hidratação de MgO pode não ser a melhor alternativa. Caso exista controle sobre a hidratação e sobre a distribuição granulométrica das partículas do concreto é possível se atingir um equilíbrio, no qual o espaço de poros presentes seja suficiente para acomodar a expansão volumétrica. Sendo assim, a hidratação da magnésia se torna um benefício, possibilitando melhorias nas propriedades do material, tal como o aumento de resistência mecânica decorrente da redução da quantidade de poros.

2.3.2 Comportamento reológico e trabalhabilidade

Uma das maiores dificuldades na utilização de magnésia em concretos refratários é a redução de fluidez que esta matéria-prima pode ocasionar [62,63]. Diversos fatores estão associados a este aspecto, sendo um deles a falta de aditivos específicos que atuem na dispersão do MgO, o que resulta na necessidade de adaptação dos dispersantes de sistemas aluminosos para essa aplicação.

Adicionalmente, o processo de hidratação consome certa quantidade de água do concreto e também gera uma camada de hidróxido de magnésio, aumentando o pH do concreto e levando a um desequilíbrio na distribuição das cargas na superfície. A formação desta camada pode atrapalhar a ação dos dispersantes e, em alguns casos, levar à floculação do sistema.

O tempo de pega (trabalhabilidade) também é influenciado pela presença da magnésia. De uma forma geral, o aumento de pH do sistema pode acelerar o endurecimento do ligante, como observado para cimentos de aluminato de cálcio [27], aluminas hidratáveis [64] e ligantes coloidais [65]. Este problema pode dificultar seriamente a moldagem das peças, especialmente para aquelas com grandes dimensões e obtidas em grandes lotes de produção.

2.3.3 Efeito dos ligantes em concretos contendo magnésia

Durante o processo de hidratação do cimento de aluminato de cálcio, a etapa de dissolução e dissociação de íons Ca^{+2} e Al^{+3} propicia um aumento significativo do pH do concreto (de 9-10 para 11-12). Para sistemas contendo magnésia, este efeito é bastante relevante, possibilitando a hidratação de tal óxido.

Como o MgO é uma espécie tipo ácido de Lewis (tende a doar elétrons), em um sistema com pH elevado, uma grande quantidade de íons OH^- se encontra em solução, passando a ser fortemente atraídos para a superfície

ácida da magnésia. Esse excesso de hidroxilas tende a favorecer a reação com o MgO, propiciando a formação de $Mg(OH)_2$.

Uma vez que este ligante é um dos principais agentes facilitadores do processo de hidratação da magnésia, a total substituição dos cimentos por outros ligantes menos agressivos ou a diminuição do seu teor nas formulações dos concretos pode colaborar para o controle da reação de hidratação, além de possibilitarem o aumento da refratariedade do sistema. Uma alternativa interessante é a substituição total do CAC por aluminas hidratáveis.

Nas aluminas hidratáveis, as variações de pH são muito menores e os problemas da hidratação de MgO podem ser contornados. A presença destas aluminas pode também colaborar para a formação de espinélios, com o desenvolvimento de uma microestrutura refinada e densificada. No entanto, é válido mencionar que, assim como a hidratação do MgO, a espinelização também possui uma natureza expansiva, podendo danificar a estrutura do material, caso ocorra de forma excessiva. Sendo assim, é necessário haver um balanceamento entre o teor de alumina e o teor de magnésia para que um importante mecanismo de tenacificação e de elevada resistência ao choque térmico não cause o efeito oposto.

Outra possibilidade de ligante para sistemas contendo magnésia são as substâncias fosfatadas. Estes materiais capturam o Mg^{+2} do meio, levando a produção de uma estrutura bastante resistente, baseada na ligação química $MgO-(NaPO_3)_x$ [66]. É importante ressaltar a perda deste efeito ligante com o aumento de temperatura, reduzindo a resistência mecânica em temperaturas elevadas.

De modo alternativo, o uso de resinas poliméricas termofixas para concretos contendo MgO é outra possibilidade. Além do próprio efeito ligante destes materiais, sua utilização pode evitar os danos causados pela hidratação substituindo a água utilizada para a mistura e moldagem dos concretos. Outro aspecto importante é que, durante o ciclo de queima dos concretos, pode haver a incorporação de carbono ao sistema, facilitando a produção de concretos magnésia - carbono.

2.3.4 Comportamento de secagem

Muitas vezes, os problemas decorrentes da hidratação da magnésia são evidenciados durante a secagem dos concretos refratários. No estágio de ebulição, a hidratação do MgO pode ocorrer mais rapidamente, devido à supersaturação de vapor de água [56]. Nesta etapa, a dificuldade de remoção de água das camadas mais internas do concreto ocasiona um gradiente de temperatura entre a superfície e o centro das peças. Já no estágio de decomposição dos hidratos dos ligantes e da magnésia, um aumento de porosidade pode ocorrer e, conseqüentemente, reduzir as propriedades mecânicas.

Neste sentido, a técnica de termogravimetria [67] possibilita o estudo de secagem de concretos contendo MgO através da quantificação e da identificação dos produtos resultantes da hidratação. Analisando-se o perfil de velocidade de secagem em função da temperatura da amostra pode-se determinar a faixa de temperatura na qual a reação de decomposição se estende. Sendo assim, é possível estudar o efeito de diferentes variáveis capazes de favorecer ou inibir a hidratação da magnésia, obtendo-se controle sobre esta reação.

2.3.5 Técnicas de controle da hidratação do MgO

Existem algumas formas de se minimizar os problemas decorrentes da hidratação da magnésia. Um método simples de redução da velocidade de hidratação e da quantidade de produto formado consiste na diminuição da área de reação total, aumentando-se o tamanho crítico das partículas de MgO [68] e/ou diminuindo a fração volumétrica de partículas finas adicionadas à formulação, num teor inferior a 10 %-p [69]. Registros na literatura indicam formulações de concretos contendo até 50 %-p de magnésia eletrofundida sem a ocorrência de problemas da hidratação [69].

A utilização de microssílica nas formulações dos concretos também é uma alternativa interessante para controlar a hidratação da magnésia. Alguns estudos apontam que sua adição possibilita uma reação que envolve a magnésia e a água resultando em uma forte ligação. Acredita-se que esta reação resulta na formação de um gel de magnésia-silicato-hidrato, facilitando a cura e o desenvolvimento de resistência mecânica a verde [70-72].

Adicionalmente, o tratamento superficial do óxido de magnésio pode ocasionar o aumento da sua resistência à hidratação. Uma magnésia convencionalmente utilizada em concretos refratários contém uma quantidade significativa de impurezas (CaO , SiO_2 , B_2O_3), capazes de cobrir a superfície do periclásio. No entanto, estes óxidos reduzem a resistência à corrosão do material. Sendo assim, o uso de magnésias de elevadas purezas é necessário, mesmo implicando em menor resistência à hidratação. Para solucionar tal problema, foram sugeridos tratamentos térmicos que envolvem o recobrimento da superfície com organossilicatos [73], com B_2O_3 [74] e com $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [75].

Outro aspecto químico que interfere na resistência à hidratação é razão CaO/SiO_2 . De uma forma geral, quanto menor esta razão, maior a resistência à hidratação devido às fases líquidas que podem recobrir os cristais de magnésia. A Figura 2.8 apresenta resultados experimentais que indicam esta tendência de melhoria na resistência à hidratação, pela avaliação do ganho de massa decorrente da formação de brucita [74].

Uma alternativa distinta para melhorar o processamento e moldagem dos concretos é a substituição do MgO por grãos de espinélios pré-formados, já que este material não apresenta tendência à hidratação. Uma vez que um dos objetivos da adição de magnésia a refratários de alta alumina é a formação de espinélio (MgAl_2O_4), um estudo detalhado sobre concretos pré-espinelizados ou espinelizados *in-situ* é necessário, sendo esta uma importante área de desenvolvimento nos concretos contendo MgO .

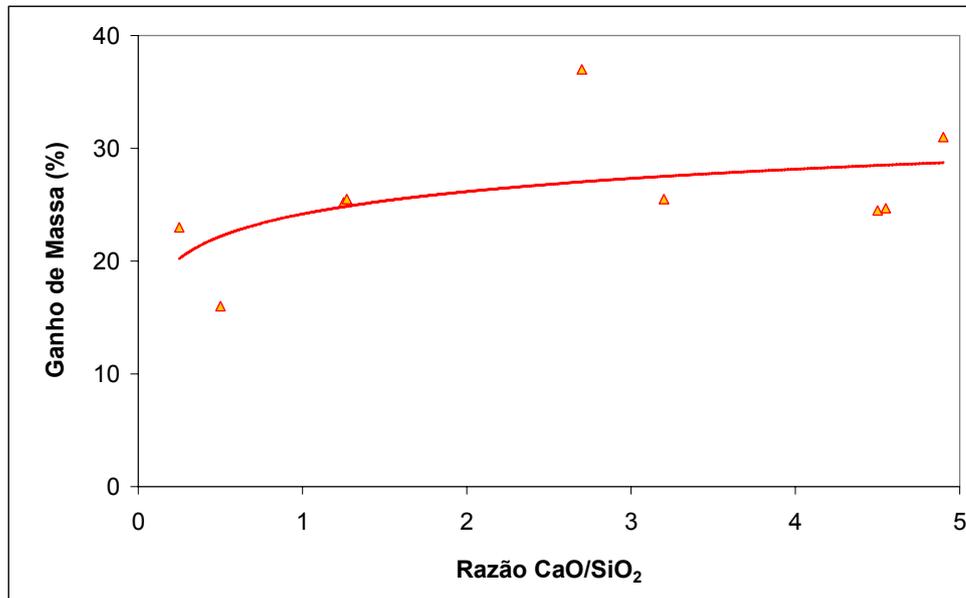


Figura 2.8 - Ganho de massa em função da razão CaO/SiO₂ [74].

2.4 Concretos refratários espinelizados

Espinélios são compostos que cristalizam seguindo a estrutura do mineral MgAl₂O₄. Para os sistemas refratários, destacam-se o MgAl₂O₄ e o MgCr₂O₄, devido à excelente combinação de propriedades que oferecem, como elevada refratariedade, resistência mecânica e à corrosão. No entanto, devido à natureza carcinogênica do Cr⁺⁶, a tendência de utilização do MgAl₂O₄ é crescente, sendo esta uma importante matéria-prima para a produção de refratários [25].

O espinélio apresenta uma estrutura cúbica, com sua célula unitária contendo 32 íons de oxigênio, 16 cátions octaédricos e 8 cátions tetraédricos. Na estrutura normal do espinélio, o Mg⁺² ocupa um oitavo dos sítios tetraédricos e o Al⁺³ metade dos sítios octaédricos. Na estrutura inversa, os cátions Mg⁺² e metade dos cátions Al⁺³ ocupam sítios octaédricos, enquanto a outra metade dos cátions Al⁺³ se localiza em sítios tetraédricos. A Figura 2.9 apresenta a estrutura cristalina do espinélio [76]. A principal característica desta estrutura é o seu potencial em acomodar um grande número de cátions

bivalentes e trivalentes, o que torna o espinélio apto a receber íons provenientes da escória sem sofrer alterações estruturais.

Algumas propriedades típicas do espinélio estequiométrico estão listadas na Tabela 2.1. A primeira característica notória é a sua elevada temperatura de fusão (2135°C), superior a da alumina (2054°C), porém inferior a do MgO (2850°C). O espinélio possui um coeficiente de expansão térmica médio ($\sim 8,4 \cdot 10^{-6} /K$) próximo ao da alumina ($\sim 8,8 \cdot 10^{-6} /K$), mas bastante inferior ao do MgO ($\sim 13,5 \cdot 10^{-6} /K$). Sua resistência à hidratação é muito superior à da magnésia, podendo ser facilmente introduzido em concretos refratários baseados em água [25].

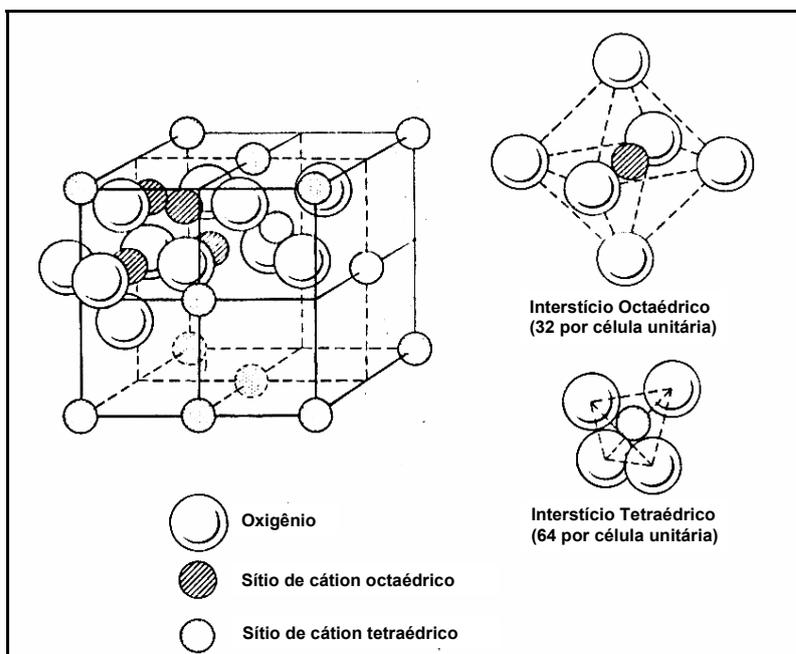


Figura 2.9 - Estrutura cristalina do espinélio [76].

De acordo com Bradt [77], o espinélio $MgAl_2O_4$ pode ser considerado a “mulita do século XXI”, apresentando vantagens em relação a mulita como maior ponto de fusão e estabilidade química. Adicionalmente, por possuir caráter expansivo durante a sua formação, vantagens durante a aplicação são obtidas por propiciar o fechamento de trincas oriundas de tensões térmicas, melhorar a resistência à penetração por escórias por meio da redução do

tamanho dos canais internos dos poros e manter o revestimento continuamente preso na estrutura dos equipamentos.

Tabela 2.1 - Propriedades Típicas do Espinélio Estequiométrico [23].

Propriedades	Valor
Ponto de Fusão (°C)	2135
Expansão Térmica ($\cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	
100°C	5,6
500°C	7,6
1000°C	8,4
1500°C	10,2
Condutividade Térmica (W/mK)	
25°C	15
100°C	13
500°C	8
1000°C	5
Densidade (g/cm^3)	3,58
Módulo de Young (GPa)	240-284
Dureza (GPa)	15

Na década de 1990, devido às vantagens associadas ao espinélio, iniciou-se a substituição dos revestimentos das paredes e do fundo das panelas de aço, que eram constituídos por tijolos aluminosos ou contendo zircônia, por monolíticos contendo espinélio. Como consequência, houve um aumento de 2,5 vezes do tempo de vida dos refratários e uma redução de custos de aproximadamente 30% [18, 78].

Em um primeiro momento, espinélios pré-formados foram utilizados em concretos aluminosos, aumentando-se a resistência à penetração por escórias e reduzindo-se a tendência ao lascamento estrutural. No entanto, percebeu-se que a incorporação de magnésia, resultando na espinelização *in-situ*, gerou uma maior durabilidade dos concretos em algumas aplicações [79].

A adição de espinélios pré-formados resulta em vantagens como a presença desta fase em temperaturas inferiores as de sua obtenção, a ausência de problemas de expansão decorrentes da hidratação do MgO e

também da própria reação expansiva de espinelização, garantindo maior estabilidade volumétrica [80]. No entanto, o processo de pré-espinelização apresenta um consumo considerável de energia, gerando custos elevados, além de seu desempenho químico não ser tão eficiente quanto do sistema espinelizado *in-situ*.

Na espinelização *in-situ*, as dificuldades encontradas se relacionam aos problemas de expansão, decorrentes da hidratação do MgO ou da própria reação de formação de espinélio. A recompensa obtida é a geração de um espinélio finamente disperso por toda a matriz do concreto aumentando a resistência à penetração de escórias e à corrosão. Adicionalmente, a expansão proveniente da formação de espinélio pode propiciar a tenacificação e densificação do material, melhorando o desempenho do material [80, 81].

Tanto os concretos aluminosos quanto os concretos pré-espinelizados não são capazes de suportar o ataque por escórias ricas em cálcia, sendo essencial à formação de uma matriz densa composta por um espinélio microcristalino finamente disperso para atender tal solicitação. A Figura 2.10 ilustra o elevado grau de corrosão de um concreto alumina-espinélio quando comparado ao sistema alumina-magnésia [82].

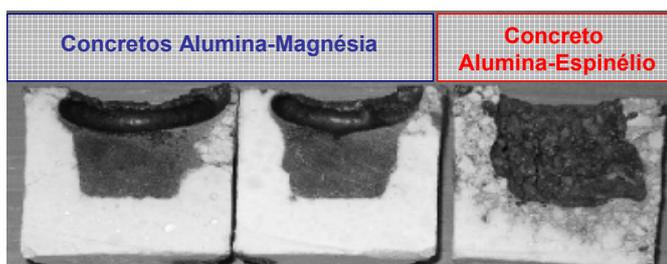


Figura 2.10 - Aparência dos concretos após o teste com escória [82].

Com relação às propriedades termo-mecânicas, Chen e colaboradores [83] apontam melhores resultados de resistência ao choque térmico para os concretos alumina-espinélio em ensaios de laboratório, para um $\Delta T = 1100^{\circ}\text{C}$ (Figura 2.11). No entanto, resultados industriais indicaram um melhor desempenho (maior vida útil) para o concreto alumina-magnésia contendo

microssílica, devido à capacidade de deformação plástica deste material em temperaturas superiores a 800-1000°C. Sendo assim, estes autores sugerem que o ensaio de choque térmico associado ao teste de resistência à escória simula de forma mais adequada à situação prática.

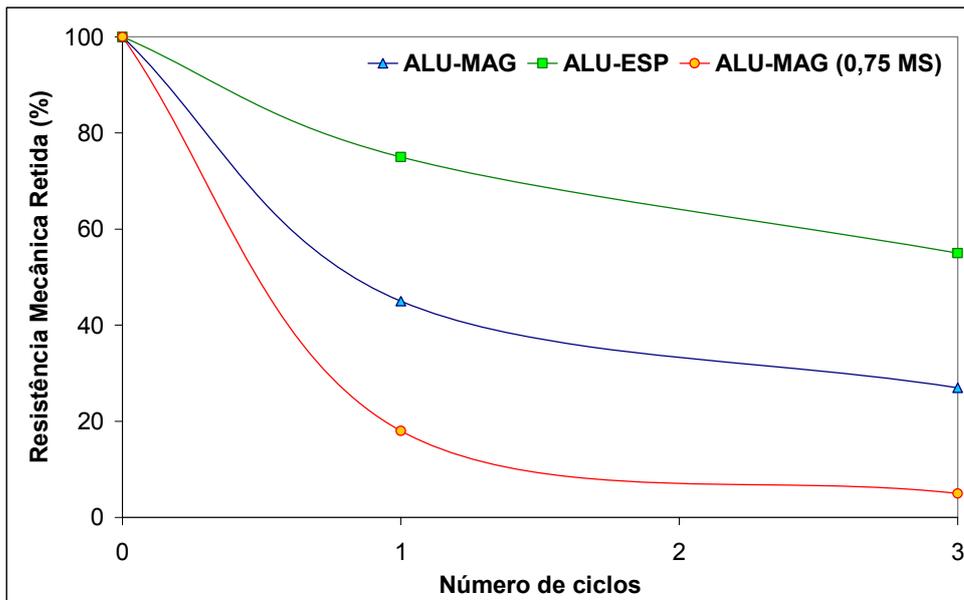


Figura 2.11 - Variação percentual da resistência mecânica após ciclos de choque térmico (resfriamento em água), onde ALU-MAG = concreto alumina-magnésia, ALU-ESP = concreto alumina-espínélio e ALU-MAG (0,75 MS) = concreto alumina-magnésia com 0,75 %-p de microssílica [83].

Um outro aspecto relevante dos concretos alumina-magnésia é a sua melhor resistência à erosão em relação aos concretos alumina-espínélio, sendo comumente utilizado em regiões de impacto. Por outro lado, sua resistência à fluência é bastante inferior, atribuída principalmente à elevada quantidade de fase líquida presente no sistema, seja devido às impurezas da magnésia (CaO , SiO_2 , B_2O_3) ou pelas presenças de cimento e de microssílica [84].

De um modo geral, como indica a Figura 2.12, o sistema composto por espínélio pré-formado possui maior estabilidade volumétrica e melhor resistência ao lascamento por efeitos térmicos. Já o sistema espínelizado *in-*

situ apresenta melhor resistência à corrosão e à variação brusca de temperatura [85].

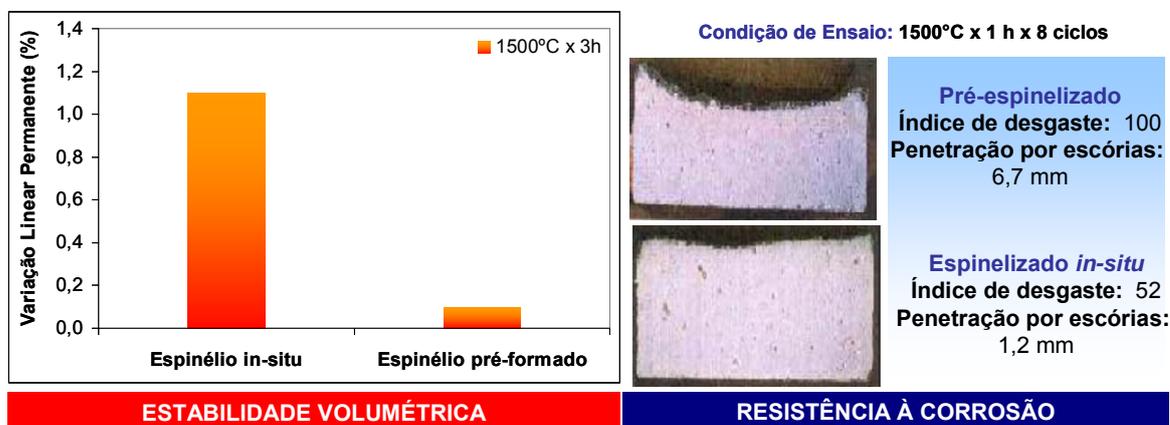


Figura 2.12 - Pré-espinelização x espinelização *in-situ* [85].

Em decorrência de tais características e devido ao ambiente severo encontrado no processo de refinaria secundária, como a presença de temperaturas elevadas, o contato com escórias agressivas e elevados tempos de residência [86], tanto os concretos pré-espinelizados quanto os espinelizados *in-situ* são aplicados nas panelas de siderurgia.

Sendo assim, os principais tipos de revestimentos refratários de panelas de aço são os tijolos magnésia-carbono, os concretos alumina-espinélio e os concretos alumina-magnésia. Na linha de escória, são fortes as solicitações de corrosão, erosão e oxidação. Nesta região, concretos contendo espinélio não suportam o elevado ataque da escória de alta basicidade, sendo necessária a aplicação de tijolos MgO-C. As paredes da panela estão sujeitas à corrosão química e a penetração de escórias, e, devido à necessidade de um balanço adequado para atender estas duas solicitações, concretos alumina-magnésia são normalmente aplicados. O fundo da panela é especialmente susceptível ao lascamento estrutural e térmico, tornando-se importante a utilização de materiais de boa estabilidade volumétrica e resistência à penetração por escórias, alcançado pelo uso de concretos alumina-espinélio. Adicionalmente, a região de impacto da panela é submetida à erosão e ao trincamento devido

ao choque mecânico com o metal, requisitando habilidade em aliviar tensões térmicas, o que é atingido pela aplicação de blocos pré-formados de concretos alumina-magnésia. A Figura 2.13 apresenta de forma simplificada as distintas regiões da panela de siderurgia típica do Japão e os materiais nelas utilizados [12, 85].

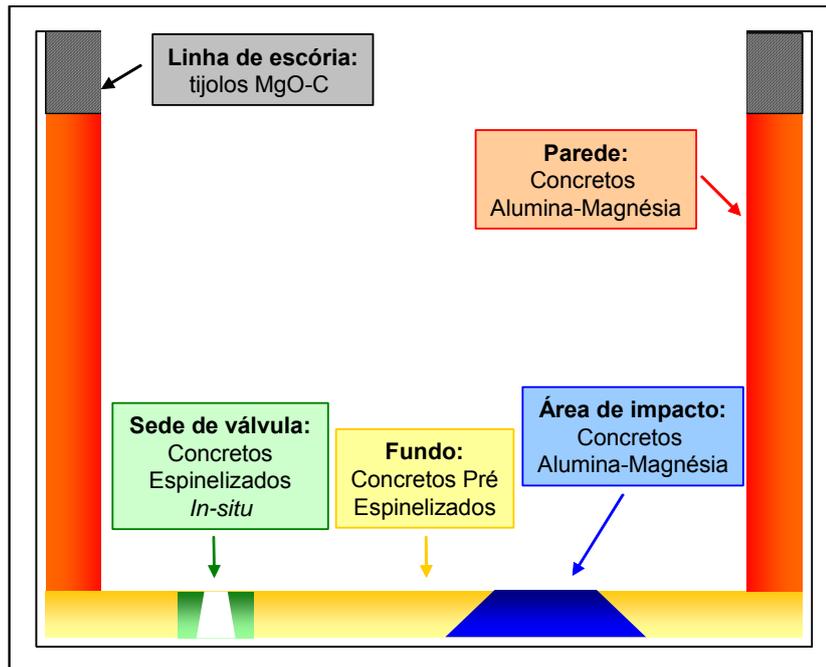


Figura 2.13 - Materiais aplicados nas distintas regiões de uma panela de aço [12, 85].

2.5 Concretos refratários pré-espinelizados

Os aspectos mais importantes relacionados a concretos pré-espinelizados são o teor adicionado, o tamanho de grão e o tipo de espinélio. Adicionalmente, como estes materiais normalmente apresentam cimento de aluminato de cálcio e microssílica, o impacto de tais matérias-primas sob o desempenho do concreto deve ser avaliado.

O teor de espinélio adicionado à composição é um fator essencial, pois afeta a resistência à corrosão e a resistência à penetração por escórias. De acordo com a Figura 2.14 [25], um valor próximo a 20%-p de espinélio otimiza

tais propriedades. Valores inferiores a este resultam em piores resultados quanto à corrosão, enquanto um excesso de espinélio ocasiona queda na resistência à infiltração, em virtude de trincas geradas por uma sinterização excessiva.

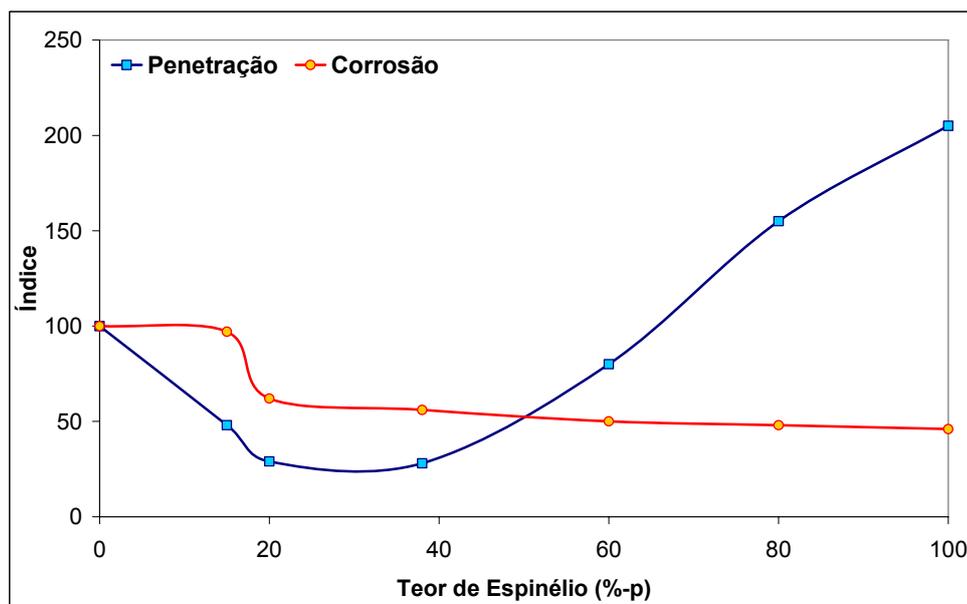


Figura 2.14 - Efeito do teor de espinélio na resistência à penetração por escória e à corrosão [25].

O tamanho de grão do espinélio também afeta à resistência à penetração por escória. O uso de granulometrias finas é mais eficiente, devido à sua melhor distribuição na matriz dos concretos. No entanto, sua adição deve ser controlada uma vez que pode resultar em uma sinterização excessiva e sem controle, o que implicaria no aumento da quantidade de trincas no material e, conseqüentemente, em menor resistência à penetração [87]. O efeito de tamanho de grão pode ser analisado na Figura 2.15 [88].

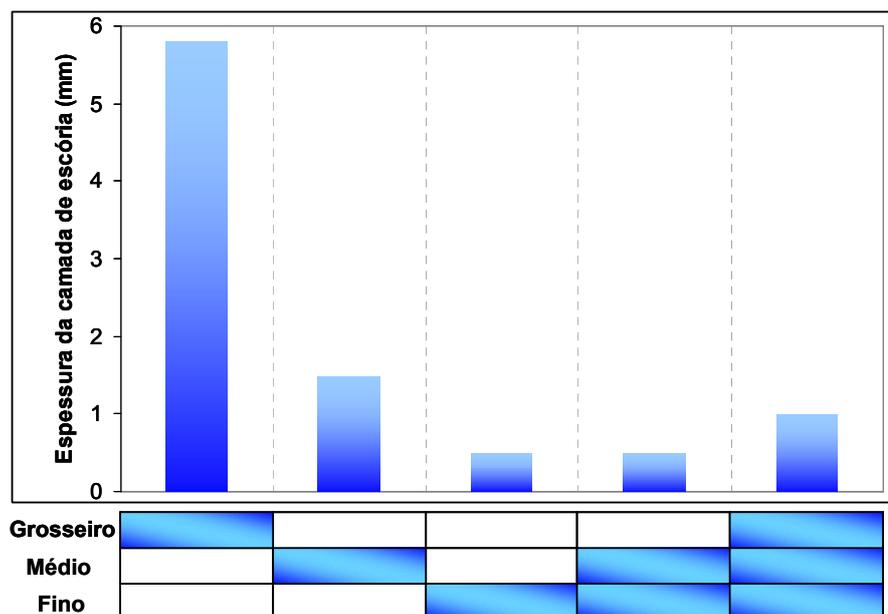


Figura 2.15 - Relação entre o tamanho de grão do espinélio e a espessura da camada penetrada por escória [88].

A estequiometria do espinélio também influencia na corrosão e na infiltração por escórias. Estudos da literatura indicam que o uso de espinélios ricos em magnésia colabora para a redução da corrosão por formar escórias viscosas ricas em magnésia, menos corrosivas aos componentes aluminosos da matriz. Por outro lado, espinélios ricos em alumina apresentam um excesso de vacâncias catiônicas, possibilitando a acomodação de cátions da escória e aumentando a resistência à penetração por escória [89].

Com relação às demais matérias-primas destes concretos, observou-se experimentalmente que o aumento do teor de cimento resulta em uma redução significativa da resistência à corrosão, enquanto melhora a resistência à penetração por escória (Figura 2.16). Além disso, verificou-se, por microscopia eletrônica, o crescimento de cristais de CA_6 em concretos alumina-espinélio ligados por cimento queimados a $1500^{\circ}C$ (Figura 2.17). Acredita-se que estes cristais de CA_6 formem uma ligação com os grãos de espinélio, explicando o aumento do módulo de ruptura a quente de concretos aluminosos contendo espinélios [84].

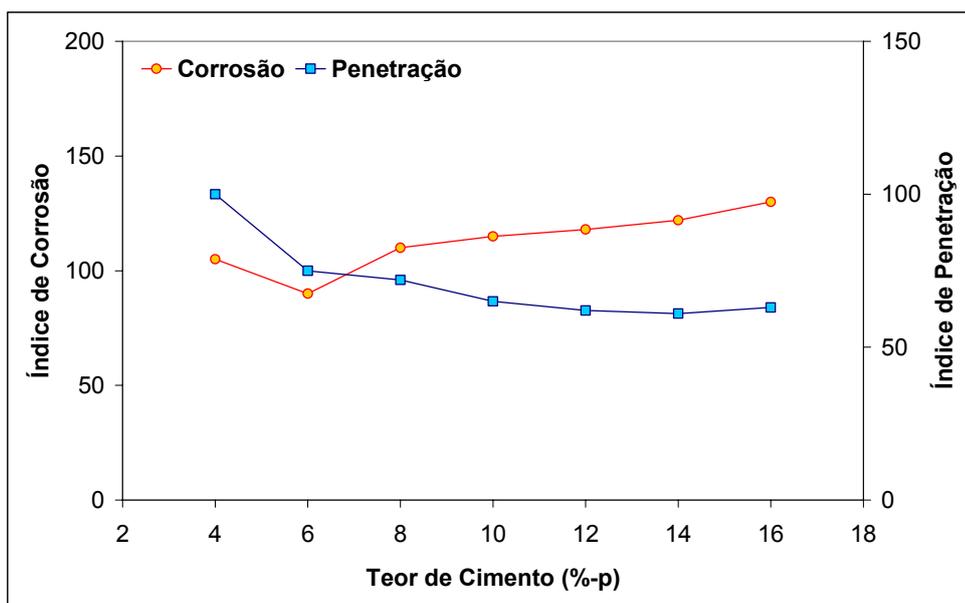


Figura 2.16 - Variação da resistência à escória de concretos alumina-espínélio com teores de cimento distintos [84].

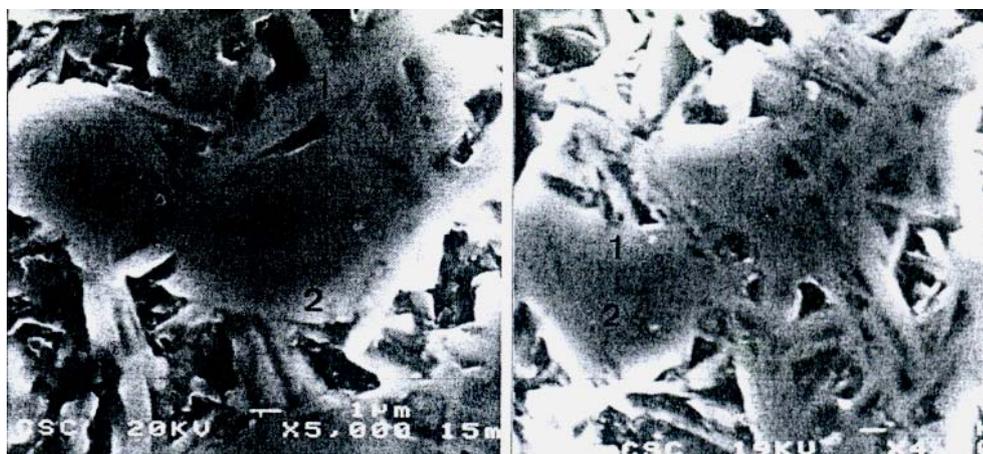


Figura 2.17 - Cristais de CA_6 na matriz de concretos alumina-espínélio queimados a $1500^{\circ}C$ [84].

Enquanto a adição de cimento parece ser vantajosa para concretos alumina-espínélio, a incorporação de microssilica é prejudicial. Estudos da literatura indicam uma elevada redução na resistência à corrosão (Figura 2.18)

e uma representativa queda do módulo de ruptura a quente dos concretos em teores superiores a 0,1 %-p (Figura 2.19) [84].

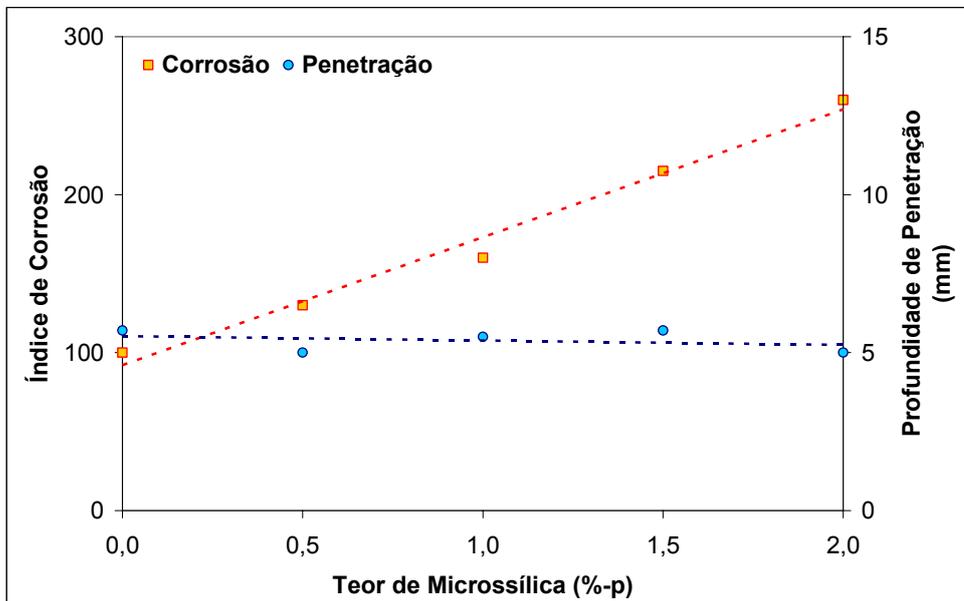


Figura 2.18 - Efeito da adição de microssilica na resistência à escória em concretos alumina-espínlio [84].

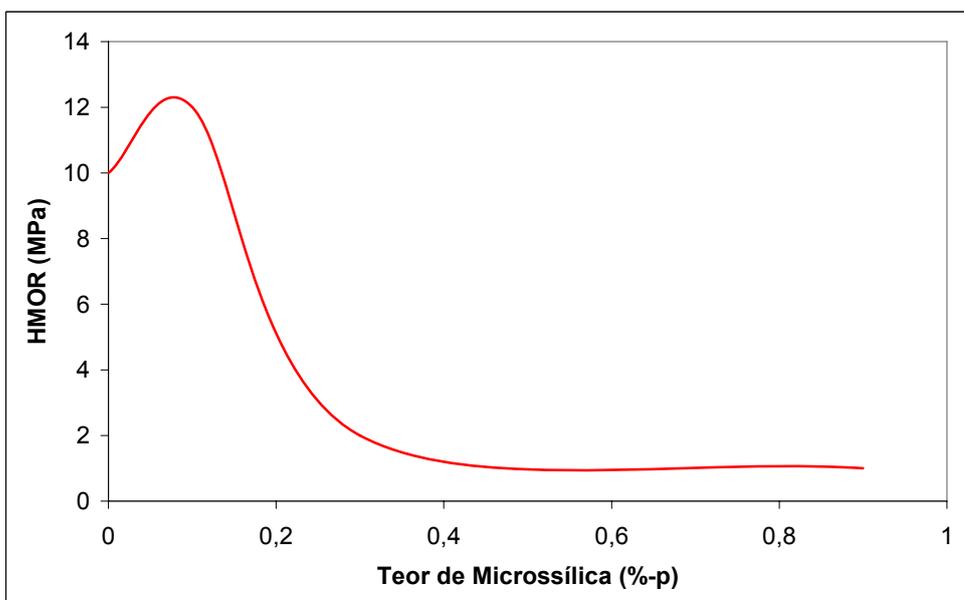


Figura 2.19 - Efeito da adição de microssilica na resistência mecânica a quente em concretos alumina-espínlio [84].

Devido aos estudos realizados desde a década de 1990 e por ser um tipo de concreto relativamente simples quando comparado aos contendo magnésia, a tecnologia de produção de concretos pré-espinelizados já está praticamente dominada. Diferentemente, concretos espinelizados *in-situ* ainda demandam um extenso estudo, em decorrência dos diversos desafios envolvidos no processamento, propriedades e aplicação deste sistema.

2.6 Concretos refratários espinelizados *in-situ*

2.6.1 Mecanismo de formação do espinélio

De acordo com o mecanismo de Wagner [90], a formação de espinélio em estado sólido ocorre por meio da contra-difusão de cátions Al^{+3} e Mg^{+2} , envolvendo as interfaces $MgO/MgAl_2O_4$ e $Al_2O_3/MgAl_2O_4$. Para preservar a eletroneutralidade, 3 íons Mg^{+2} difundem para a alumina, enquanto 2 íons Al^{+3} difundem para o MgO. Em decorrência deste balanço de cargas, a reação entre 4 MgO com 2 Al^{+3} resulta na formação de 1 $MgAl_2O_4$ no contorno $MgO/MgAl_2O_4$, enquanto que a reação de 4 Al_2O_3 com 3 Mg^{+2} leva à formação de 3 $MgAl_2O_4$ no contorno $Al_2O_3/MgAl_2O_4$. Sendo assim, devido a maior solubilidade da camada $Al_2O_3 / MgAl_2O_4$ [91], a razão de espessura (R) teórica entre as duas camadas de espinélio formadas nos lados da alumina e da magnésia é de 3:1, indicando maior taxa de formação de espinélio na interface da alumina. Entretanto, dois fatores aumentam a razão R: (i) a solução sólida de alumina no espinélio e (ii) o transporte de MgO via vapor. Adicionalmente, no caso de um contato estreito entre a magnésia e a alumina, é possível que ocorra difusão superficial e, neste caso, da magnésia em direção à alumina, já que a difusão do MgO via superfície é muito rápida [90]. Considerando-se tais aspectos, é mais provável a formação de espinélio em grãos de alumina do que em magnésia, para partículas de mesmo tamanho. A Figura 2.20 ilustra este mecanismo de contra-difusão e, conseqüentemente, a maior taxa de formação de espinélio na interface da alumina [90].

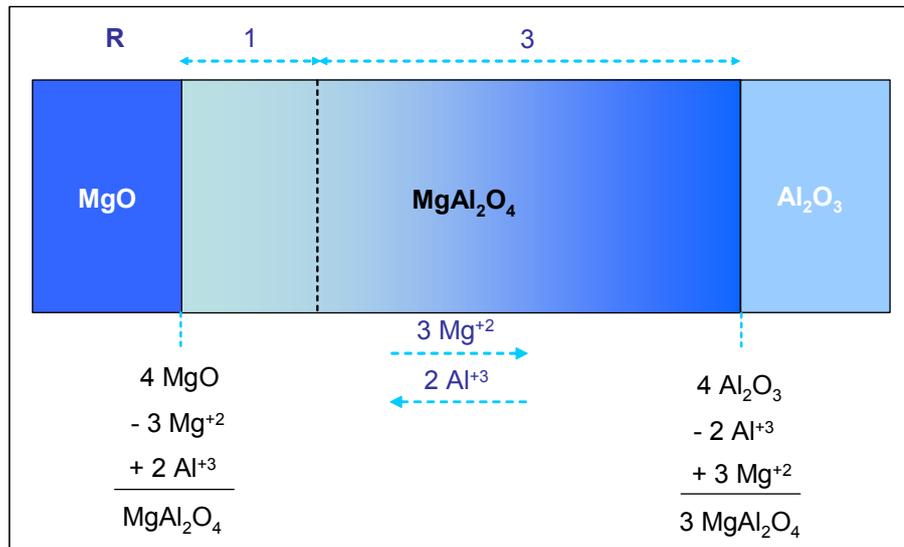


Figura 2.20 - Mecanismo de formação de espinélio por meio da contra-difusão de cátions Al^{+3} e Mg^{+2} [90].

O caráter expansivo da reação de espinelização é normalmente atribuído às diferentes densidades dos reagentes e do produto obtido (MgO - $3,58 \text{ g/cm}^3$, Al_2O_3 - $3,98 \text{ g/cm}^3$ e MgAl_2O_4 - $3,60 \text{ g/cm}^3$) resultando em uma expansão volumétrica de aproximadamente 8 % e linear de 2,6 % para uma mistura equimolar de magnésia e alumina [90, 92]. Na prática, entretanto, valores superiores de expansão foram observados para sistemas alumina-magnésia. Um dos aspectos adicionais que contribui para a expansão é a formação de poros decorrente da difusão da magnésia. De acordo com Kiyota [93], a formação de uma grande quantidade de poros é mais significativa para a expansão do que a diferença de densidades entre MgO , Al_2O_3 e MgAl_2O_4 , como indica a Figura 2.21, enquanto que a Figura 2.22 ilustra tal fenômeno para o caso da difusão da magnésia na alumina [93]. Outros fatores que interferem na expansão, como os tamanhos de grão da magnésia e da alumina, a distribuição destas partículas pela microestrutura e sua composição química, serão discutidos na próxima seção.

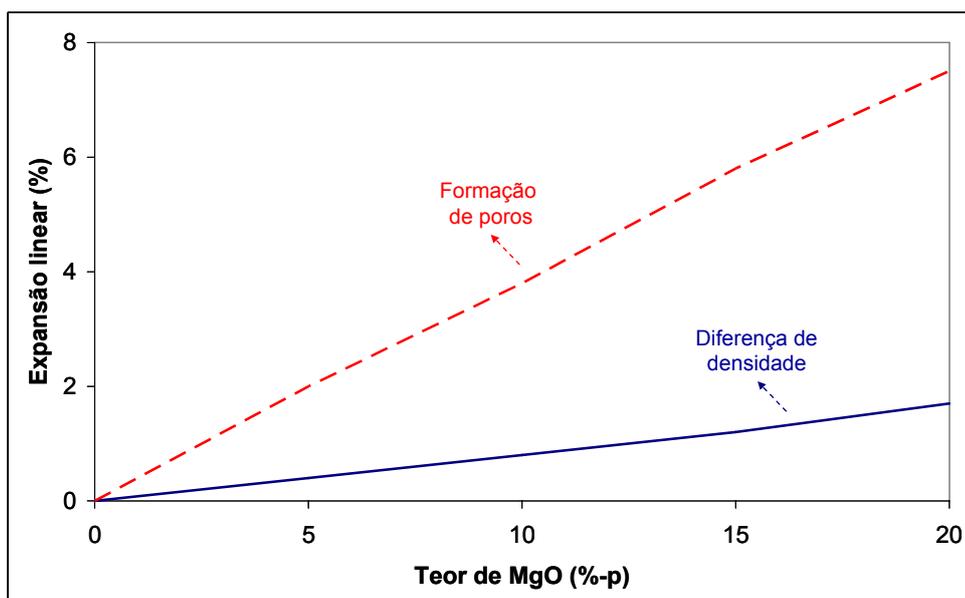


Figura 2.21 - Cálculo da expansão linear considerando-se a diferença entre as densidades e a geração de poros devido à difusão [93].

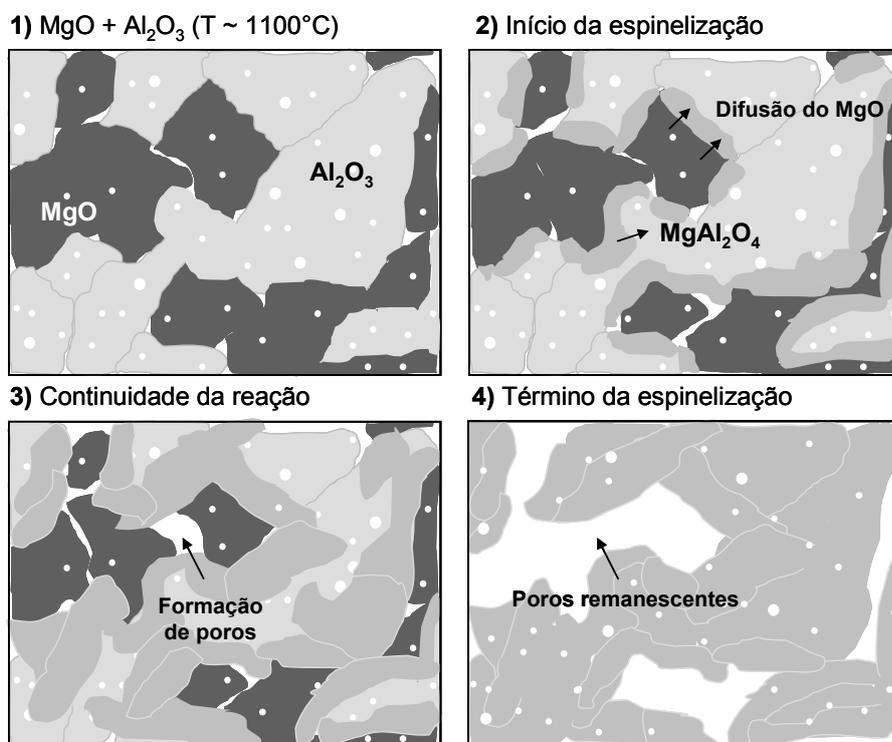


Figura 2.22 - Fenômeno da formação de poros devido à difusão do MgO, resultando na expansão de sistemas alumina-magnésia [93].

A morfologia dos cristais formados de espinélio é determinada de acordo com a sua estrutura cristalina, as condições de crescimento dos cristais e a presença de impurezas [94]. Sendo assim, uma vez que a estrutura cristalina do espinélio é cúbica, esta seria sua morfologia termodinamicamente mais estável, indicando ser pouco provável que os cristais de espinélio se desenvolvam, por exemplo, em morfologias aciculares [95]. No entanto, a síntese de espinélios na forma de agulhas já foi obtida, por meio de uma reação de oxidação-redução entre magnésia, carbono e alumínio em uma atmosfera contendo CO e CO₂, já que o aumento da pressão parcial de oxigênio resultou na condensação de Al_(g) e Mg_(g) em espinélios aciculares [96].

Estudos realizados por Lee e colaboradores [97-99] mostraram a obtenção de espinélios com morfologia aciculares a partir do uso de precursores de alumina com o mesmo formato (Figura 2.23). Tal processo é conhecido como mecanismo de “template”, no qual o espinélio produzido apresenta, em uma ampla extensão, o tamanho e a morfologia da alumina utilizada originalmente, no caso de difusão da magnésia para a alumina. Uma vez que este mecanismo representa a difusão do reagente mais solúvel na superfície do menos solúvel, gerando um produto de morfologia e tamanho semelhante ao do componente de menor solubilidade, também é possível a formação de espinélio na superfície de partículas de magnésia, caso esta apresente menor solubilidade em relação à alumina.

Diversos parâmetros interferem na formação de espinélio, na sua morfologia e na sua expansão resultante. Sendo assim, é relevante analisar o efeito das principais matérias-primas que afetam a espinelização *in-situ*: magnésia, alumina e microsilica. Além disso, como os concretos alumina-magnésia são normalmente ligados por cimentos de aluminato de cálcio, é importante avaliar o impacto de seu uso, uma vez que, em concretos aluminosos, outras reações expansivas envolvendo o cimento são observadas, como a formação de CA₂ e CA₆.

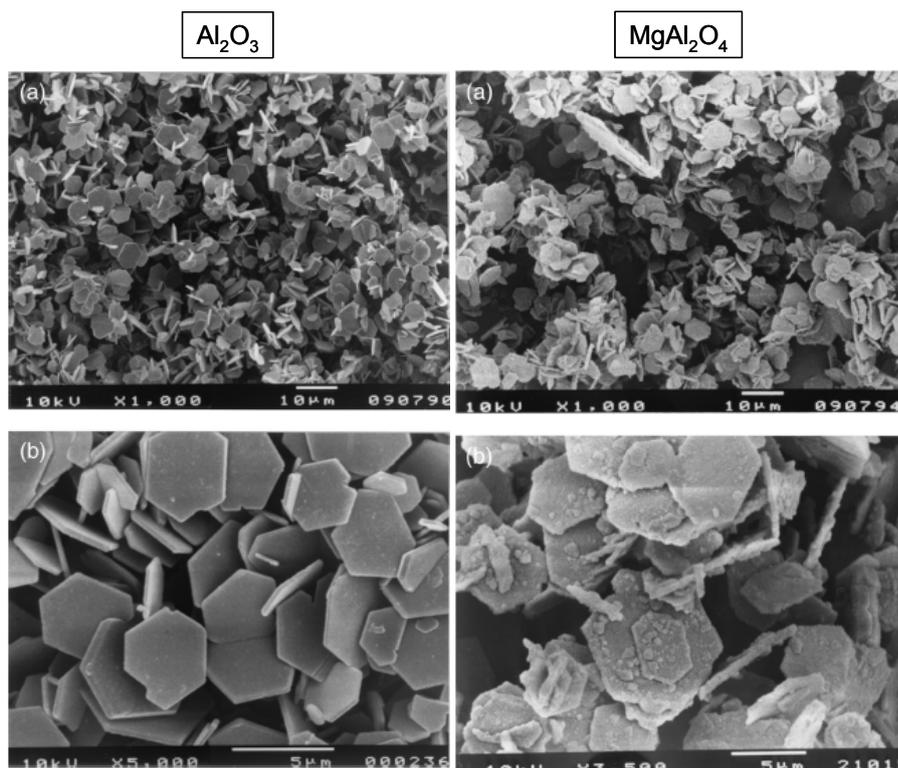


Figura 2.23 - Mecanismo de template na formação de espinélio [99].

2.6.2 Efeito das matérias-primas na espinelização *in-situ*

2.6.2.1 Magnésia e alumina

Um fator importante no projeto de concretos alumina-magnésia é a seleção da fonte de magnésia, uma vez que esta matéria-prima afeta várias etapas do processamento, como a moldagem, a cura e a secagem. Aspectos como o tamanho de grão da magnésia, sua pureza e reatividade influenciam tanto a hidratação como a formação de espinélio.

As impurezas normalmente presentes em sínteres de magnésia são a sílica, a cálcia, o óxido de ferro, a alumina e o óxido de boro. Estas impurezas se combinam com o MgO e entre si, resultando em vários silicatos de cálcio e silicatos de cálcio e magnésio, entre outros. De acordo com Landy [21], a razão CaO/SiO_2 (C/S) determina os compostos presentes nas partículas de MgO: teores elevados de CaO (razão > 2,8) resultam em silicato tricálcico (Ca_3SiO_5)

e CaO livre, enquanto elevados teores de SiO₂ levam à monticelita (CaMgSiO₄) e forsterita (Mg₂SiO₄). Esta razão também afeta às propriedades em temperaturas elevadas: com o aumento do teor de sílica (baixa razão C/S), a temperatura inicial de fusão das partículas de MgO se reduz (variando de ~ 1850°C para elevados teores de CaO para ~ 1500°C para elevados teores de SiO₂) [21, 100].

A razão C/S e a pureza do MgO também interferem na espinelização *in-situ*. Este efeito, entretanto, é verificado de modo indireto, por meio do aumento da energia de ativação para a formação de espinélio. Conforme observado por Soudier [101], o uso de uma magnésia de elevada área superficial implica em maior hidratação e aumento da sua atividade química, resultando em uma formação mais rápida de espinélio. A Tabela 2.2 apresenta o efeito da maior formação de brucita em magnésias mais puras e com maior razão CaO/SiO₂

Tabela 2.2 - Resultados da hidratação de fontes de magnésia distintas após o ensaio de autoclave [101].

Fonte de magnésia	MgO - 1	MgO - 2	MgO - 3
CaO/SiO ₂	3,75	1,35	1,09
MgO (%-p)	98,7	95,8	93,4
Teor de MgO Transformado em Mg(OH)₂ - [%-p]			
	16	4	0,2

Deste modo, parece coerente que o uso de magnésias mais grosseiras pode solucionar os problemas de hidratação e espinelização excessivas, já que a hidratação é um fenômeno superficial. No entanto, esta opção pode reduzir a quantidade de espinélio formado, além de gerar resultados deletérios, como uma maior expansão volumétrica ou micro-trincamento excessivo do concreto caso o MgO não reaja totalmente, devido às diferenças entre o coeficiente de expansão térmica da magnésia e do espinélio e alumina [25, 92, 101].

Estudos realizados por Ide e colaboradores [102] sob o efeito do tamanho de grão da magnésia na variação linear permanente de concretos alumina-magnésia indicaram que fontes mais grosseiras de MgO resultam em

maior expansão, como apresenta a Figura 2.24. Tal fenômeno pode ser associado com o mecanismo de formação de poros apresentado por Kiyota [93], uma vez que uma quantidade maior de Mg^{+2} transportada resulta na geração de um poro maior.

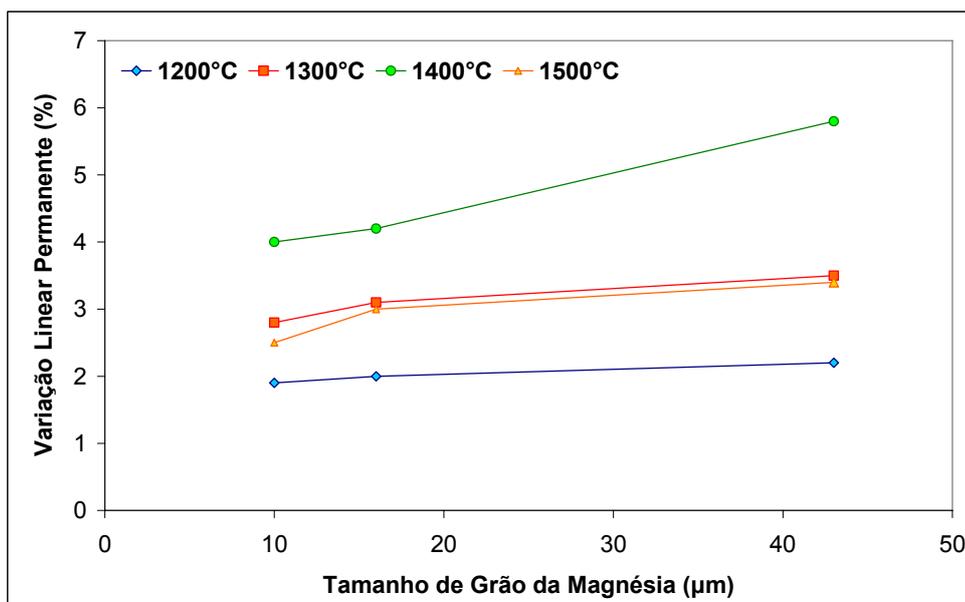


Figura 2.24 - Efeito do tamanho de grão da magnésia na variação linear dimensional permanente [102].

Outro fenômeno associado ao tamanho de grão do MgO é o mecanismo de formação do espinélio. Para concretos contendo magnésia fina, o espinélio se forma principalmente pela difusão do MgO em grãos de alumina. Este aspecto foi observado pela presença de Mg^{+2} próximo aos grãos grandes e no interior de partículas pequenas de alumina. Por outro lado, o uso de partículas mais grosseiras de MgO resulta na formação de espinélio ao redor das partículas de magnésia, ou seja, pela difusão da alumina. As Figuras 2.25 e 2.26 apresentam esta diferença no mecanismo de template, como observado por Soudier [101]. Mori et al. [103] também detectou, por meio da difração de raios-X, o desaparecimento de periclásio quando se utilizou aluminas grosseiras, enquanto o uso de MgO grosseiro implicou no desaparecimento de coríndon, para amostras contendo alumina e magnésia queimadas à 1200°C.

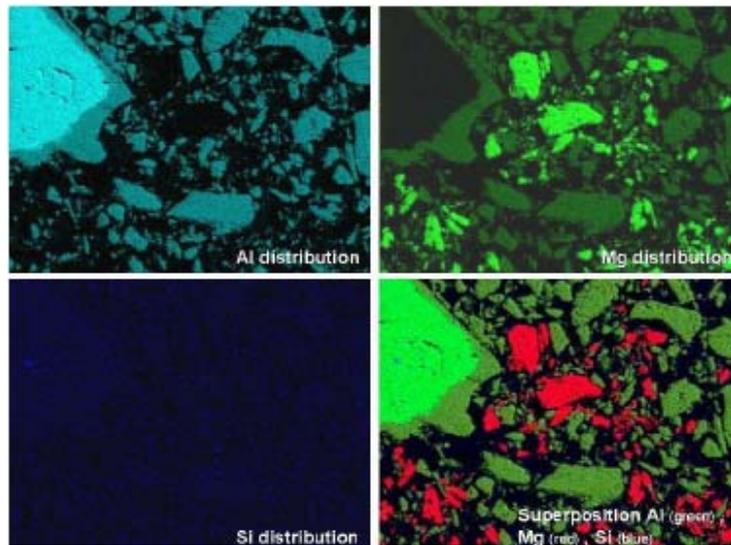


Figura 2.25 - Mecanismo de formação de espinélio para partículas finas de magnésia [101].

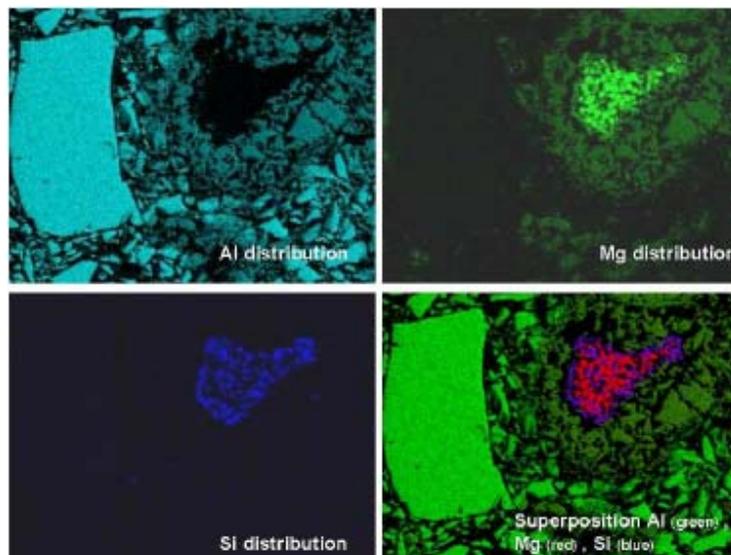


Figura 2.26 - Mecanismo de formação de espinélio para partículas grosseiras de magnésia [101].

Na Figura 2.26 observa-se que, para a magnésia grosseira, a sílica se concentra intensamente no grão de MgO. De acordo com Sarpoolaky [104], concretos alumina-magnésia apresentaram uma camada de forsterita (Mg_2SiO_4) após sinterização à $1400^\circ C$, dificultando a reação da magnésia com

a alumina. Myhre e colaboradores [105,106] indicam que a formação desta fase ocorre em temperaturas superiores a 1000°C e é acompanhada por retração. Cunha-Duncan e Bradt [107] também analisaram tal aspecto e concluíram que a formação de forsterita é inclusive termodinamicamente mais favorável que a de espinélio. Deste modo, concretos alumina-magnésia contendo microssílica podem desenvolver esta fase, dependendo do tamanho de grão da magnésia.

O teor de magnésia selecionado afeta as propriedades dos concretos aluminosos, por interferir na quantidade de espinélio formado. Estudos realizados por Tawara et al. [108] indicam um teor ótimo de MgO, entre 5 e 10%-p, acima do qual a resistência à infiltração por escórias é prejudicada, devido à uma espinelização excessiva e conseqüente trincamento do material (Figura 2.27). Molin e colaboradores [82] também indicam melhores resultados para um teor de MgO de 5%-p, como apresenta a Figura 2.28.

Com relação à alumina, quanto maior a difusão do Mg^{+2} em sua direção, maior é a razão de espessura (R) de espinélio formada na sua interface (Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$). Cálculos realizados por Nakagawa e co-autores [90] (Tabela 2.3) apresentam o aumento da expansão na interface Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ em um par de difusão para maiores valores de R. Estes autores ainda afirmam que na interface MgO - $MgAl_2O_4$, onde 4 MgO se transformam em 1 $MgAl_2O_4$, a variação volumétrica é de 0,884. Já na interface Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$, em que 4 Al_2O_3 se transformam em 3 $MgAl_2O_4$, sua variação volumétrica é de 1,167. Deste modo, o lado do MgO retrai e o da Al_2O_3 expande conforme a formação de espinélio prossegue, indicando que a expansão das partículas de alumina é essencial para o comportamento dimensional de compostos contendo alumina-magnésia.

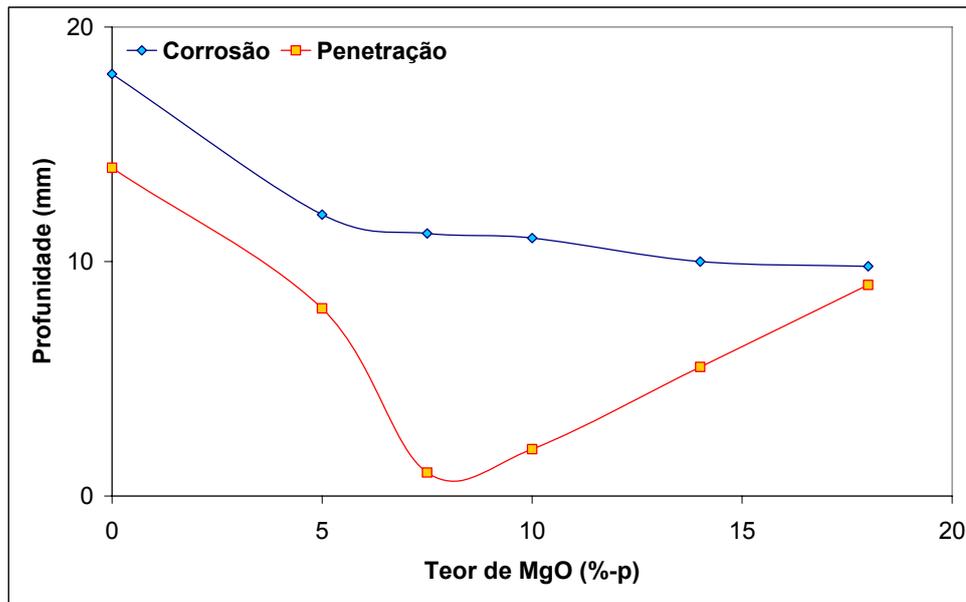


Figura 2.27 - Efeito do teor de magnésia na resistência à corrosão e à penetração por escórias em concretos alumina-magnésia [108].

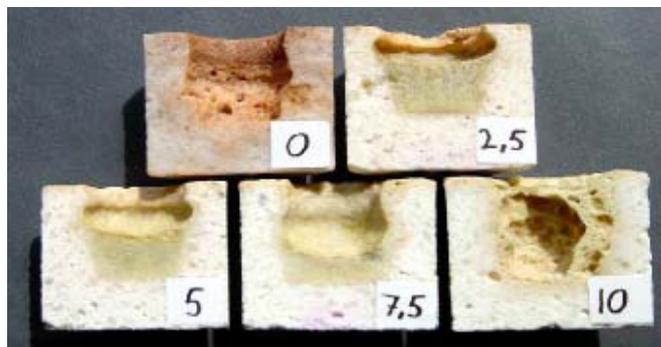


Figura 2.28 - Concretos alumina-magnésia contendo teores distintos de magnésia, após o ensaio de escorificação ($\text{CaO-FeO-SiO}_2\text{-MgO}$) [82].

Jono e colaboradores [109] indicaram que a redução do tamanho de grão da alumina (implicando em maior possibilidade da sua difusão) resulta em uma formação mais rápida de espinélio (temperaturas menores), menor expansão linear e maior retração após sinterização. No entanto, o uso de uma alumina muito fina pode não ser totalmente benéfico, uma vez que uma

sinterização excessiva pode gerar trincas e deteriorar as propriedades mecânicas, a resistência à infiltração por escórias e ao lascamento.

Tabela 2.3 - Valor de expansão na interface $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ em um par de difusão em função da razão de espessura, R [90].

R	Expansão	
	Volume (%)	Linear (%)
3	16,7	5,3
4	24,4	7,6
5	29,7	9,0
6	33,4	10,1
∞	55,6	15,9

Outro fator que afeta a formação de espinélio é o polimorfismo da alumina [110]. Enquanto o processo de formação de espinélio é acompanhado por uma elevada expansão para a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ devido à sua elevada densidade, o uso de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ resulta em menor expansão, por dois motivos: (i) sua menor densidade, quando comparada à $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e (ii) por possuir a mesma estrutura cristalina do espinélio (cúbica). Já a $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$, que é uma alumina de baixa cristalinidade, apresentou resultados intermediários entre a α e a γ alumina, como apresenta a Figura 2.29.

Considerando-se que diversos aspectos associados à magnésia e à alumina interferem na expansão de compostos espinelizados, a análise do efeito de tais matérias-primas é uma alternativa para a obtenção de concretos alumina-magnésia com expansão controlada. Outro material que afeta à espinelização *in-situ*, por influenciar na difusão e na acomodação do espinélio, é a microssílica, como será discutido a seguir.

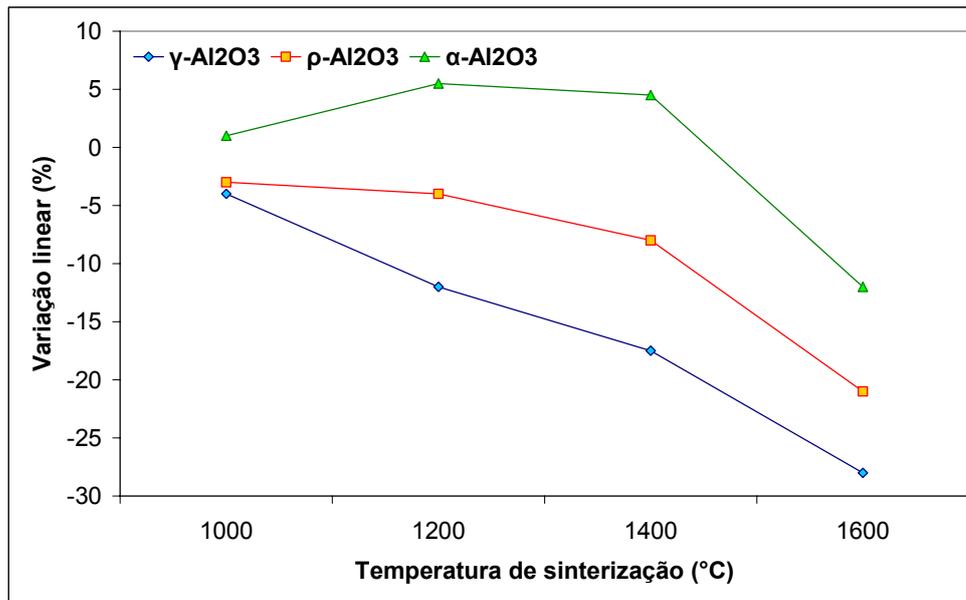


Figura 2.29 - Variação linear de compactados Al₂O₃-MgO sinterizados em temperaturas distintas, para diferentes tipos de alumina (α, γ e ρ) [110].

2.6.2.2 Microsílica

A microsílica apresenta diversas funções em concretos alumina-magnésia. Uma delas é o aumento da fluidez do material, devido ao seu formato esférico. Adicionalmente, a reação envolvendo o MgO, a SiO₂ e a água resulta em um silicato hidratado de magnésio, auxiliando na resistência à hidratação da magnésia.

Para a espinelização *in-situ*, a adição de sílica possibilita o alívio das tensões mecânicas decorrentes da expansão desta reação. Este efeito é obtido pela formação de fases de baixo ponto de fusão, como a guelenita (Ca₂Al₂SiO₇ - C₂AS) e a anortita (CaAl₂Si₂O₈ - CAS₂), em concretos contendo cimento de aluminato de cálcio [7]. Sendo assim, o comportamento expansivo de concretos alumina-magnésia é dependente do teor de fase líquida formada, ou seja, da quantidade de microsílica adicionada à composição [81].

De acordo com Tawara e co-autores [108], uma razão (em %-p) MgO/SiO₂ (M/S) na fração fina do concreto superior a 12 é prejudicial, já que a expansão se torna excessiva (maior que 2%), resultando no lascamento do

material. Entretanto, resultados industriais indicaram que uma razão M/S inferior a 3 também não é benéfica, pois resulta em elevada retração e acelera a geração de trincas. Deste modo, a faixa da razão M/S sugerida por tais autores é entre 4 e 8. A Figura 2.30 apresenta a correlação entre a variação linear dimensional e a razão MgO/SiO_2 , mostrando que baixos valores resultam em retração, enquanto valores elevados implicam em elevada expansão.

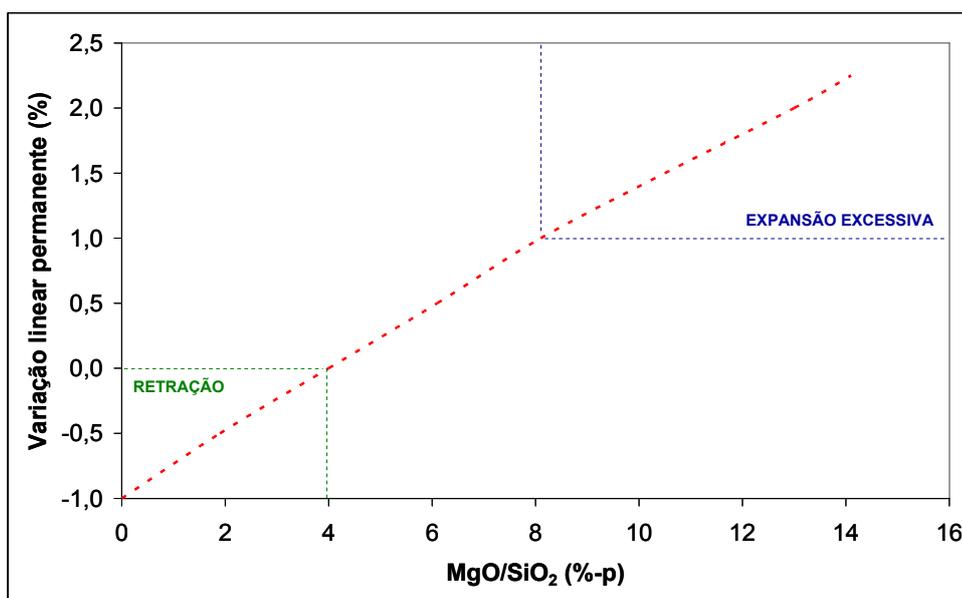


Figura 2.30 - Efeito da razão MgO/SiO_2 (%-p) na fração fina sob a variação linear dimensional de concretos alumina-magnésia [108].

Além de auxiliar na acomodação do espinélio formado, a presença de fase líquida acelera a formação de espinélio, por facilitar a difusão iônica do Mg^{+2} e do Al^{+3} , auxiliando no processo de dissolução e recristalização [111, 112]. Nandi et al. [112] verificaram ainda que o aumento do teor de sílica contribui para o enriquecimento de alumina no espinélio em temperaturas elevadas.

Quanto à composição das fases líquidas desenvolvidas, além de eutéticos do ternário $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ e $CaO-MgO-SiO_2$, análises microscópicas observadas na literatura [104,113] indicaram ainda a possibilidade de dissolução do MgO , resultando em fases do sistema $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$

(CMAS) próximas aos grãos de espinélio, como mostra a Figura 2.31. No entanto, estas fases não foram verificadas em diversos estudos envolvendo o diagrama quaternário CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ [114-116]. Ao invés disso, o que se observou em sistemas ricos em alumina foi a presença de fases ternárias como a anortita e a guelenita, além de líquidos que podem conter MgO em temperaturas próximas à 1300°C. Este aspecto indica que provavelmente a magnésia não reage com os outros três óxidos simultaneamente, sendo apenas dissolvida no líquido para a formação de espinélio.

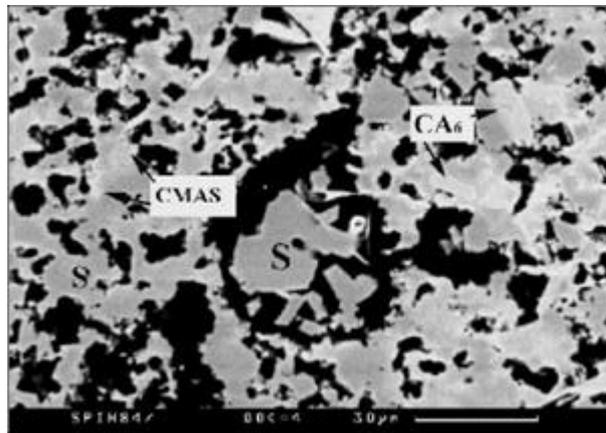


Figura 2.31 - Microestrutura de um concreto alumina-magnésia sinterizado à 1400°C: detecção de espinélio (S), CA₆ e fases CMAS [104].

Apesar da grande quantidade de fases amorfas formadas até aproximadamente 1300°C, o aumento da temperatura de queima resulta na redução do seu teor em decorrência da formação de hexaluminato de cálcio (CaAl₁₂O₁₉ - CA₆), consumindo uma parcela significativa da alumina e da cálcia presentes nas fases líquidas. Para ilustrar tal efeito, a Figura 2.32 indica a evolução no teor de fases amorfas para um concreto aluminoso contendo 10 %-p de espinélio pré-formado, além de microssílica e cimento de aluminato de cálcio. Embora neste caso não haja MgO livre, a presença de fases ternárias resulta, de acordo com o diagrama ternário CaO-Al₂O₃-SiO₂, na formação de uma fase líquida primária em 1170°C. Sendo assim, observa-se o aumento na

quantidade de uma fase líquida transiente na faixa de temperatura entre 900-1300°C, seguida do seu decréscimo com o início da formação de CA_6 [117].

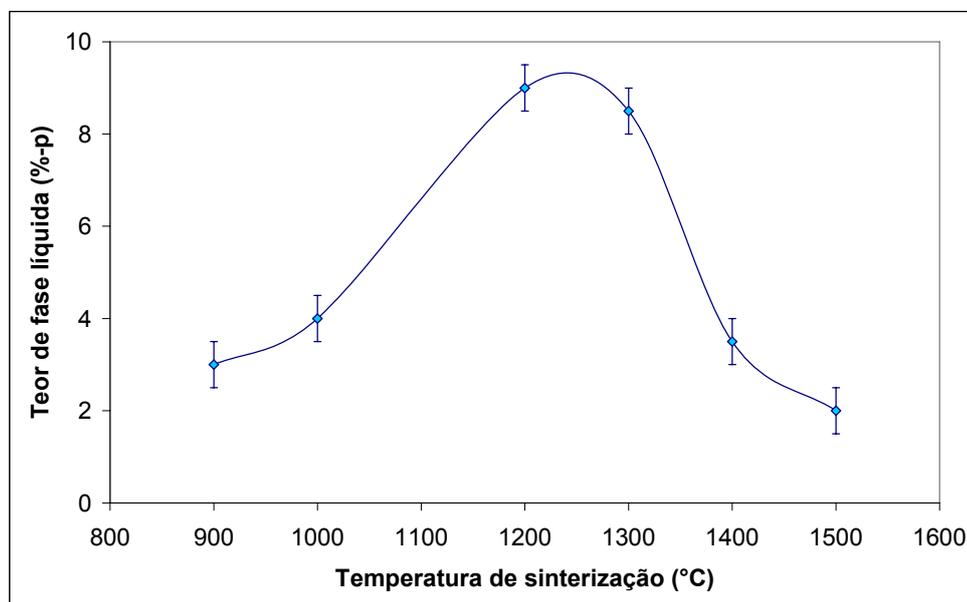


Figura 2.32 - Evolução do teor de fase amorfa na faixa de temperatura entre 900-1500°C [117].

Mesmo sendo utilizada em pequenas quantidades e com a redução do teor de fase líquida com o aumento da temperatura de sinterização, é grande o efeito da adição de microssílica sob as propriedades de concretos alumina-magnésia. O primeiro aspecto afetado pela presença de fase líquida são as propriedades mecânicas a quente e a resistência à fluência. Na Figura 2.33 pode-se perceber uma degradação muito maior na resistência mecânica à quente de 1000 para 1400°C para um concreto alumina-magnésia contendo microssílica (0,75 %-p) do que em outro da mesma classe sem sílica [118].

Adicionalmente, estudos realizados por Shirama et al. [119] para teores de sílica de 1 a 3%-p geraram melhores resultados de resistência à corrosão para o teor de sílica mínimo (1 %-p). Conforme estes autores, um teor baixo resulta em melhor resistência à corrosão e ao lascamento, devido à menor retração decorrente de uma sinterização excessiva, além de melhorar a resistência mecânica a quente.

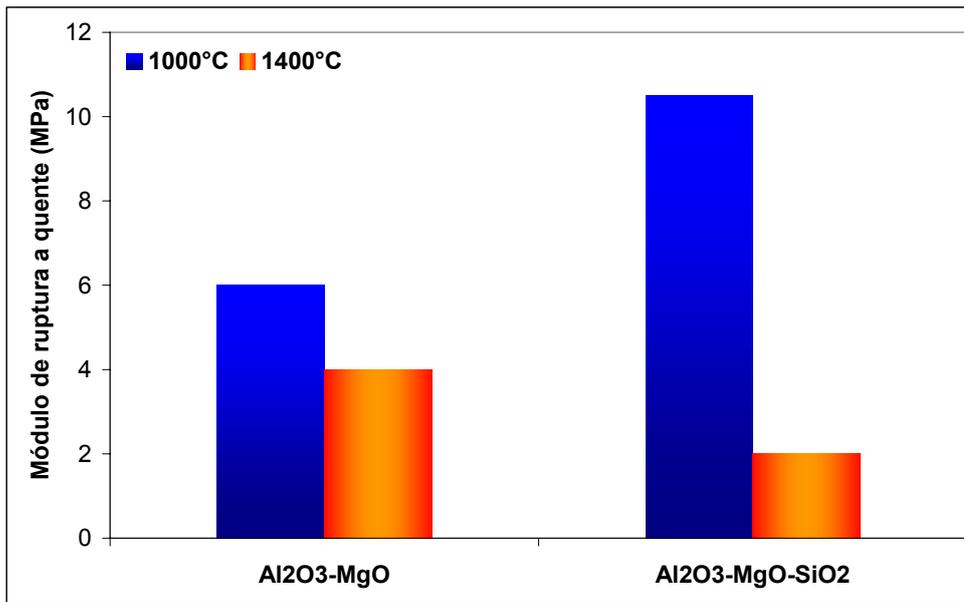


Figura 2.33 - Módulo de ruptura a quente de concretos alumina-magnésia contendo ou não microsilica [118].

Embora ocorram prejuízos decorrentes da adição de sílica, a retirada completa de tal matéria-prima da composição não é a melhor alternativa, já que sua presença acelera e acomoda a espinelização, além de beneficiar a resistência ao choque térmico [83]. Sendo assim, é necessário encontrar um teor ótimo de sílica para concretos alumina-magnésia, capaz de auxiliar na formação de espinélio sem trazer danos excessivos às propriedades dos concretos.

2.6.3 Contribuição do CAC para a expansão de concretos alumina-magnésia

Além da espinelização *in-situ*, outras duas reações de caráter expansivo se desenvolvem em temperaturas elevadas, quando os concretos alumina-magnésia são ligados por cimento de aluminato de cálcio (CAC). A primeira delas ocorre em temperaturas próximas à 1000°C, envolvendo a formação de dialuminato de cálcio (CA₂), que resulta em uma expansão volumétrica teórica de + 13,6 % [117, 120]. No entanto, estudos realizados por Auvray e

colaboradores [121] em uma matriz contendo alumina e cimento indicaram uma expansão experimental muito inferior à teórica e creditaram tal diferença à uma acomodação da expansão nos poros do compacto.

Outra reação expansiva que se desenvolve em temperaturas de aproximadamente 1450°C é a formação de hexaluminato de cálcio (CA₆), gerando uma variação volumétrica teórica de + 3,01 % [117,121]. De acordo com Fuhrer e co-autores [113], cristais aciculares de CA₆ são normalmente encontrados na forma de clusters ou na superfície de grãos de aluminas tabulares, em temperaturas superiores à 1400°C. Estes autores também identificaram a presença de CA₆ no interior dos poros das aluminas tabulares, devido a uma rápida difusão do Ca⁺² por meio do contorno de grão ou por geração de vapor (Figura 2.34). Com o aumento da temperatura para 1600°C, verificou-se que os cristais de CA₆ são responsáveis por um mecanismo de ruptura dos grãos de alumina tabular, além de uma extensiva penetração em seu interior.

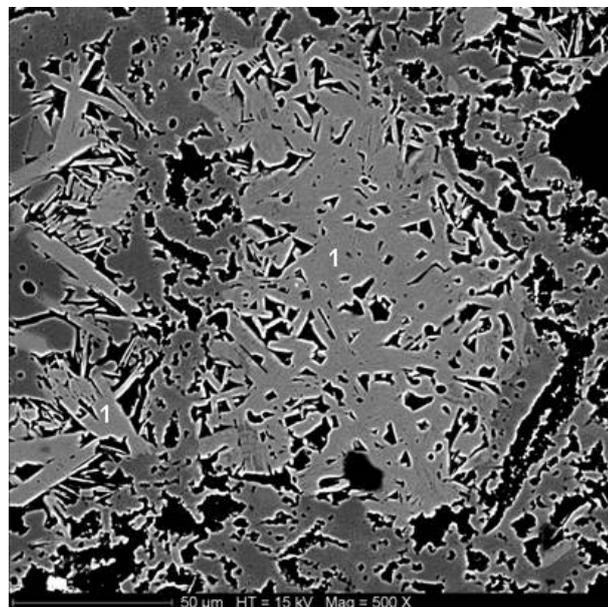


Figura 2.34 - Formação de um cluster de CA₆ (1) no interior de um grão de alumina tabular.

As propriedades de concretos alumina-magnésia são afetadas pela formação de CA_6 [113, 122, 123]. A presença de cristais aciculares contribui para melhorar a resistência ao choque térmico, à fluência e a resistência mecânica a quente, devido ao desenvolvimento de mecanismos de tenacificação como a deflexão de trincas e o ancoramento. Adicionalmente, a baixa solubilidade do CA_6 em escórias ricas em ferro auxilia para o aumento da resistência à corrosão destes materiais. Apesar destas vantagens, uma formação excessiva de CA_6 pode resultar em danos quanto à resistência à infiltração e mecânica, implicando na necessidade de controle do teor de cimento adicionado à composição. Uma alternativa adicional é o uso de um cimento de aluminato de cálcio com maior teor de alumina (80 %-p ao invés dos tradicionais 70%-p) [124]. Além disso, verificou-se na literatura o desenvolvimento de concretos alumina-magnésia ligados por aluminas hidratáveis, o que elimina o problema de expansão associado à formação de CA_6 , mas por outro lado impede que as vantagens advindas desta fase sejam aproveitadas [125].

Um dos aspectos que interferem na formação de hexaluminato de cálcio é o teor e o tamanho de grão de MgO presente em concretos alumina-magnésia. Considerando que a espinelização *in-situ* se desenvolve anteriormente à formação de CA_6 , Ide et al. [102] realizaram um experimento envolvendo uma sinterização em duas etapas: uma primeira queima à 1200°C por 24 horas (onde só há formação de espinélio), seguida por uma segunda queima à 1400°C por 24 horas (temperatura na qual a formação de CA_6 é possível). Este ensaio foi realizado para teores distintos de magnésia ou para magnésias de tamanhos de grão distintos e as amostras foram avaliadas após cada queima por meio da variação linear dimensional (VLD). O propósito de tal análise foi investigar a quantidade de expansão associada ao CA_6 na queima a 1400°C, após o consumo completo de partículas finas de alumina para a espinelização.

A Figura 2.35 ilustra o resultado obtido neste ensaio para teores de MgO distintos. Após a queima a 1200°C, verificou-se o aumento da VLD com o aumento do teor de magnésia, devido a um teor superior de espinélio formado.

Quando foi realizada a queima destas mesmas amostras a 1400°C, o que se percebeu foi a redução da expansão com o aumento do teor de MgO. Sendo assim, este resultado indica que o aumento do teor de magnésia resulta em maior consumo de alumina fina e o conseqüente atraso no início de formação de CA₆.

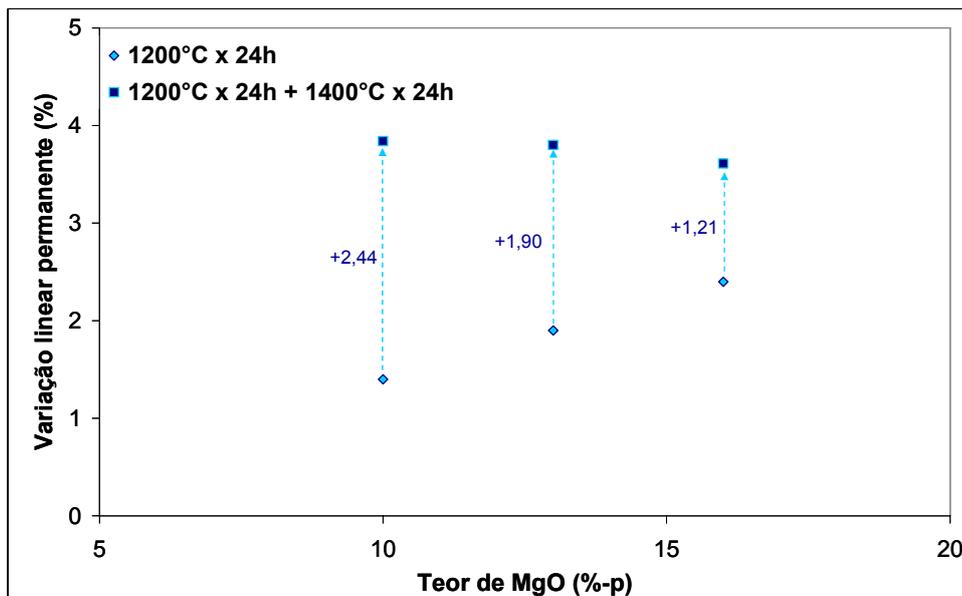


Figura 2.35 - Relação entre o teor de magnésia e a variação linear dimensional para o processo de sinterização em duas etapas (1200 e 1400°C) [102].

De modo distinto, o aumento do tamanho de grão da magnésia resultou em uma maior diferença na VLD após a primeira e a segunda queima (Figura 2.36). Uma vez que o aumento do tamanho de grão da magnésia atrasa o início da espinelização, esta reação é mais significativa na segunda queima à 1400°C. Adicionalmente, a taxa de formação de CA₆ se torna mais rápida, já que mais alumina fina fica disponível para esta reação.

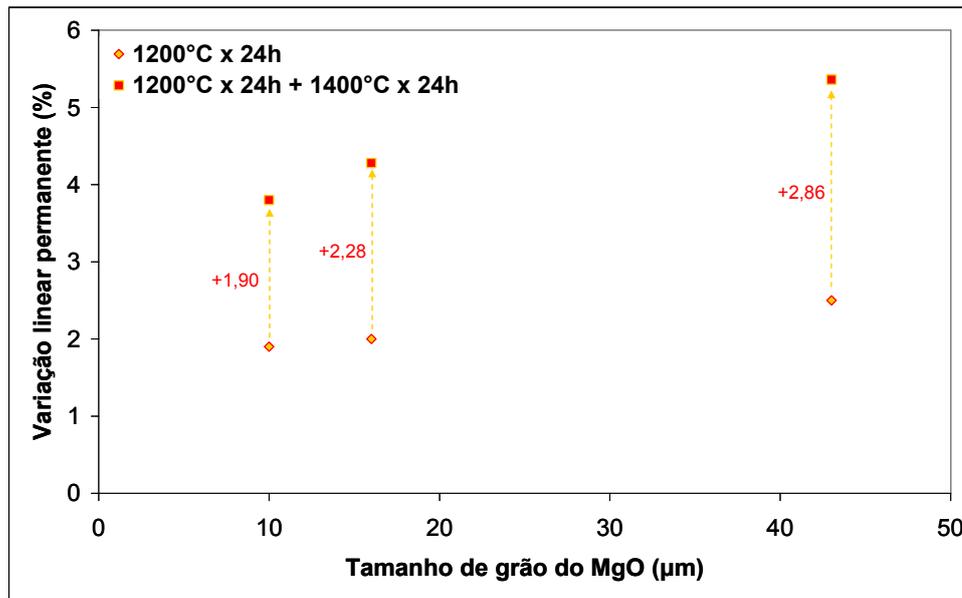


Figura 2.36 - Relação entre o tamanho de grão da magnésia e a variação linear dimensional para o processo de sinterização em duas etapas (1200 e 1400°C) [102].

Condições de processamento, como a temperatura de cura do concreto, também influenciam no tamanho de cristal formado de CA_6 , afetando as propriedades do material. Devido aos diferentes hidratos do cimento obtidos em temperaturas de cura distintas, Adachi e colaboradores [126] sinterizaram amostras de concretos alumina-magnésia a 1500°C por 3 horas, curados a 5 ou 30°C. Para o material curado a 5°C, observou-se uma microestrutura grosseira, com grandes cristais de CA_6 distribuídos por todo o concreto. Por outro lado, o concreto curado a 30°C apresentou cristais menores de CA_6 e uma microestrutura mais refinada. Estes autores sugeriram que esta diferença microestrutural afeta a resistência à erosão e à penetração por escórias, explicando a melhor durabilidade de revestimentos de painéis curados a 30°C, devido à sua estrutura mais fina.

Cristais de CA_6 são frequentemente observados ao redor de grãos grosseiros de alumina. Estudos realizados por MacZura e Madono [127] indicaram que o tamanho de cristal de CA_6 desenvolvidos em aluminas eletrofundidas era levemente maior do que o encontrado ao redor de aluminas

tabulares. Entretanto, a ligação obtida entre o CA_6 e grãos de alumina tabular foi muito melhor do que para a alumina eletrofundida, sugerindo que os agregados sinterizados (tabulares) apresentam uma superfície mais reativa do que as eletrofundidas.

Ainda com relação aos grãos de alumina, um trabalho realizado por Zhang e colegas [128], envolvendo a dissolução da alumina em escórias contendo $SiO_2-Al_2O_3-Fe_xO-CaO-MgO-MnO$, indicou que a morfologia da camada de CA_6 formada ao redor de grãos eletrofundidos de alumina foi diferente da apresentada nos grãos de aluminas tabulares (Figuras 2.37a e 2.37b). Nestas últimas, a camada de CA_6 foi fina e descontínua e esta morfologia foi atribuída aos contornos de grãos e porosidade presentes neste tipo de alumina, facilitando a penetração da escória e a conseqüente formação de hexaluminato de cálcio. Já no caso da alumina eletrofundida, como a penetração no grão foi baixa, uma maior quantidade de íons cálcio e alumínio foram bloqueados próximo ao grão de alumina, resultando na formação de uma camada de CA_6 mais espessa e contínua.

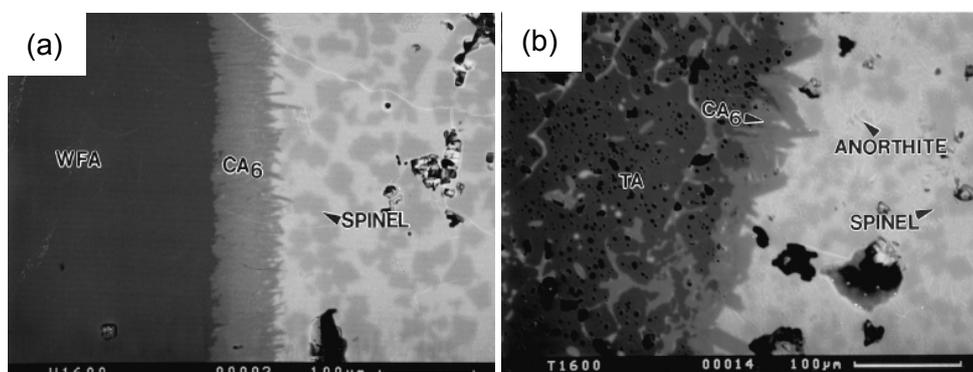


Figura 2.37 - Camada de CA_6 ao redor de a) alumina eletrofundida (WFA) e b) alumina tabular (TA); a penetração do CA_6 na alumina tabular é notória [128].

A morfologia dos cristais de CA_6 é ainda afetada pela presença de fase líquida. De acordo com Ko e Lay [129], concretos contendo microsilica resultam em maior expansão volumétrica permanente, associando-a ao tipo de crescimento do CA_6 na presença de fase líquida. Com relação a este aspecto,

An et al. [130] propuseram que distintas morfologias do CA_6 (equiaxial ou acicular) dependem do mecanismo de reação entre o cálcio e a alumina. Caso o CA_6 nucleie na interface entre a alumina e partículas de aluminato de cálcio, ou seja, pela difusão em estado sólido, tem-se como resultado grãos equiaxiais. Por outro lado, se as superfícies dos grãos de aluminato de cálcio e alumina forem previamente molhadas por uma fase líquida, a transformação do CA_6 ocorre por meio do processo de solução-precipitação, gerando cristais em forma de agulha. Para estes autores, não é a sílica que auxilia na reação, mas sim a formação de um líquido eutético localizado do sistema $CaO-Al_2O_3$ (temperatura próxima a $1390^\circ C$), promovendo a molhabilidade dos íons.

Entretanto, De Jonghe e colaboradores [131] observaram que a sílica é rejeitada durante a formação de CA_6 , mas se acumula como silicatos de alumínio e cálcio, auxiliando na reação por meio da geração de caminhos rápidos de transporte de íons. Conforme estes autores, são os silicatos que mais colaboram para a cinética de reação do CA_6 , afirmando que a reação do líquido eutético $CaO-Al_2O_3$ com a alumina, que não contém silicatos, é significativamente mais lenta.

Adicionalmente, uma vez que o volume molar do CA_6 é 18 vezes maior do que de $6.Al_2O_3$ e a formação de CA_6 é atribuída ao transporte de CaO , tensões expressivas são desenvolvidas na camada de reação, podendo gerar trincas na superfície da alumina [131]. Outro aspecto que contribui para o transporte de CaO em direção à alumina é o maior coeficiente de difusão dos cátions (D) cálcio em relação ao alumínio, apresentando-se geralmente a seqüência $D_{Ca,Mg} > D_{Al} \gg D_{Si}$ [128].

De modo distinto ao espinélio (normalmente formado pelo mecanismo de template), a morfologia acicular do CA_6 é diferente da dos grãos precursores de alumina. O motivo pelo qual o hexaluminato de cálcio não apresenta o mesmo comportamento do espinélio envolve a agressiva segregação da cálcia na superfície da alumina de forma anisotrópica [132-134].

Estudos realizados por Baik e White [135] indicaram que a segregação do Ca depende fortemente da orientação cristalográfica da superfície da alumina. Para estes autores, enquanto a segregação do Mg é menos sensível

à orientação cristalográfica, segregando tanto nos planos (0001) quanto nos planos (1010), o mesmo não ocorre para o Ca, que segrega nos planos (1010), mas não nos planos (0001). Deste modo, esta segregação do Mg em várias superfícies da alumina é relativamente insensível à estrutura, garantindo homogeneidade e facilitando o processo de template para o espinélio.

Outra característica particular observada em concretos alumina-magnésia é a distribuição no concreto das fases desenvolvidas: enquanto o espinélio é observado na matriz do material, o CA_6 é frequentemente detectado ao redor de grãos grosseiros de aluminas tabulares. Além da reação de espinelização se iniciar antes da formação de hexaluminato de cálcio, resultando em uma maior quantidade de aluminas finas disponível para a formação de espinélio [102], outros fatores que podem contribuir para a reação do CaO com grãos de aluminas são o tamanho do raio iônico dos íons Ca^{+2} e a competição entre o Ca e o Mg pelo mesmo sítio no contorno de grão das aluminas [135].

Uma vez que o raio iônico do Ca^{+2} é quase o dobro do encontrado no Al^{+3} , os íons cálcio só podem ser acomodados por contornos de grão com espaços mais abertos entre dois grãos adjacentes. Sendo assim, contornos de alto ângulo são mais favoráveis para receber os íons cálcio. Além disso, em caso de competição entre o Mg e o Ca pelo mesmo sítio, é mais provável que este seja ocupado pelo magnésio. Baik e Moon [136] encontraram evidências indiretas na literatura indicando que qualquer segregação significativa do Ca na alumina só foi encontrada em temperaturas superiores à $1300^{\circ}C$, enquanto que para o Mg observaram já a $1200^{\circ}C$. De acordo com tal observação, estes afirmaram que, durante um processo de sinterização, os íons de Mg migram primeiramente e se acomodam nos contornos mais favoráveis, afastando os íons Ca.

Considerando-se a complexidade envolvida nas formações de espinélio e CA_6 , é notória na literatura a falta de uma análise conclusiva e sistêmica com relação ao efeito das matérias-primas sobre a expansão de concretos alumina-magnésia e seu efeito sob as propriedades do material. Nesta revisão bibliográfica, muitos estudos se apresentaram específicos e isolados,

evidenciando-se a falta de uma visão global. Deste modo, o presente trabalho visa ampliar o entendimento sobre tais fenômenos de modo sistêmico, em busca de uma maior contribuição científica e tecnológica para a área de concretos espinelizados *in-situ*.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matérias-primas selecionadas

Os principais agregados refratários utilizados neste trabalho foram as aluminas tabulares (Almatis-EUA) nas frações de 6-3 mm, 3-1 mm, 1-0.5 mm, 0.6-0.2 mm e 0.2-0 mm. A análise dos tamanhos de grãos e sua distribuição foi realizada pelo ensaio de peneiramento a seco (para partículas com tamanhos superiores a 44 μm) e por sedimentação (para partículas mais finas, < 44 μm). A Figura 3.1 apresenta a distribuição granulométrica das partículas de aluminas utilizadas.

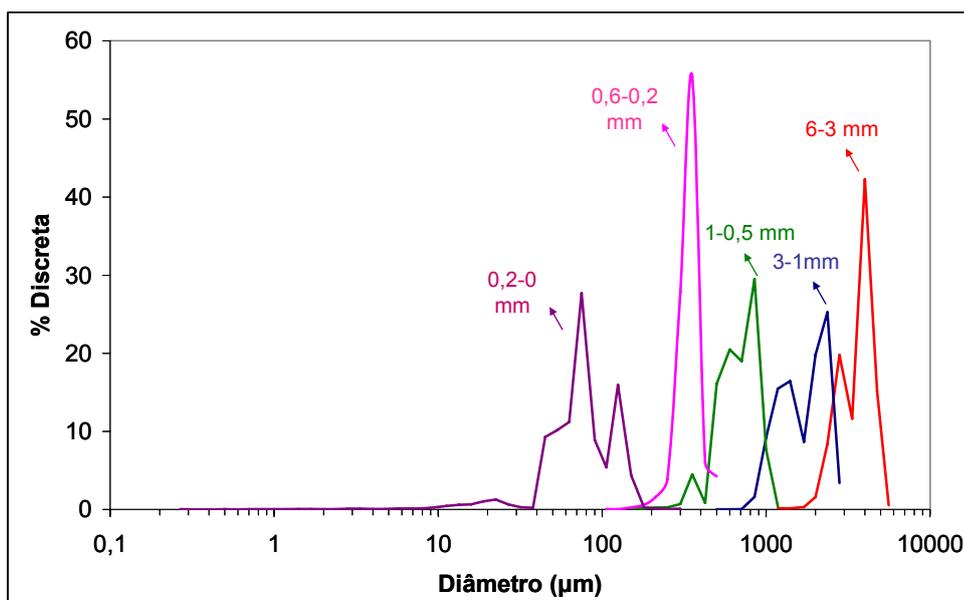


Figura 3.1 - Distribuição granulométrica dos agregados de alumina tabular.

De modo comparativo ao sistema aluminoso contendo magnésia, concretos magnesianos contendo alumina também foram preparados, por meio do uso de magnésias eletrofundidas como agregados (Magnesita S. A. - Brasil). A Figura 3.2 indica a distribuição granulométrica destas magnésias eletrofundidas. Uma vez que não havia esta matéria-prima na fração de 1-0,6

mm, optou-se pela utilização de um sínter de magnésia, também fornecido pela Magnesita S. A..

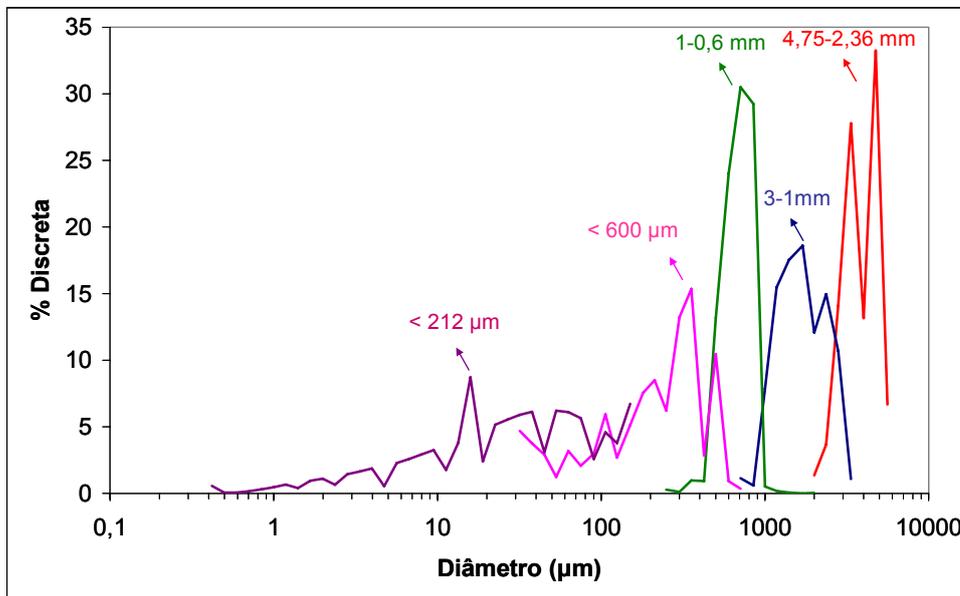


Figura 3.2 - Distribuição granulométrica dos agregados de magnésia eletrofundida e do sínter de MgO (fração de 1-0,6 mm).

A matriz dos concretos foi projetada com o uso de sínteres de magnésia (Magnesita S.A.- Brasil) de purezas (95 e 98 %-p de MgO - M95 e M98, respectivamente) e tamanhos de grão distintos (< 100 μm e < 45 μm para o M95 e < 45 μm e < 5 μm para o M98), alumina reativa CL370 (Almatis-EUA), espinélios pré-formados AR78 (Almatis-EUA) nas frações < 500 μm, < 45 μm e < 20 μm e microssílica 971U (Elkem Materials-Noruega). Os ligantes escolhidos foram o cimento de aluminato de cálcio Secar 71 (Kerneos-França) e uma alumina hidratável, o AlphaBond 300 (Almatis-EUA). Para comparação com o Secar 71, que apresenta aproximadamente 70%-p de alumina em sua composição, utilizou-se um cimento de aluminato de cálcio de maior teor de alumina (80 %-p), o Secar Plenium (Kerneos-França). Adicionalmente, algumas composições requisitaram a incorporação de aluminas tabulares < 45 μm (Almatis - EUA), em substituição à magnésia ou aos ligantes.

A distribuição granulométrica destas matérias-primas encontra-se nas Figuras 3.3 (sínteres de magnésia), 3.4 (espinélios pré-formados) e 3.5 (demais componentes), enquanto que a Tabela 3.1 indica a análise química dos sínteres de magnésia de purezas distintas.

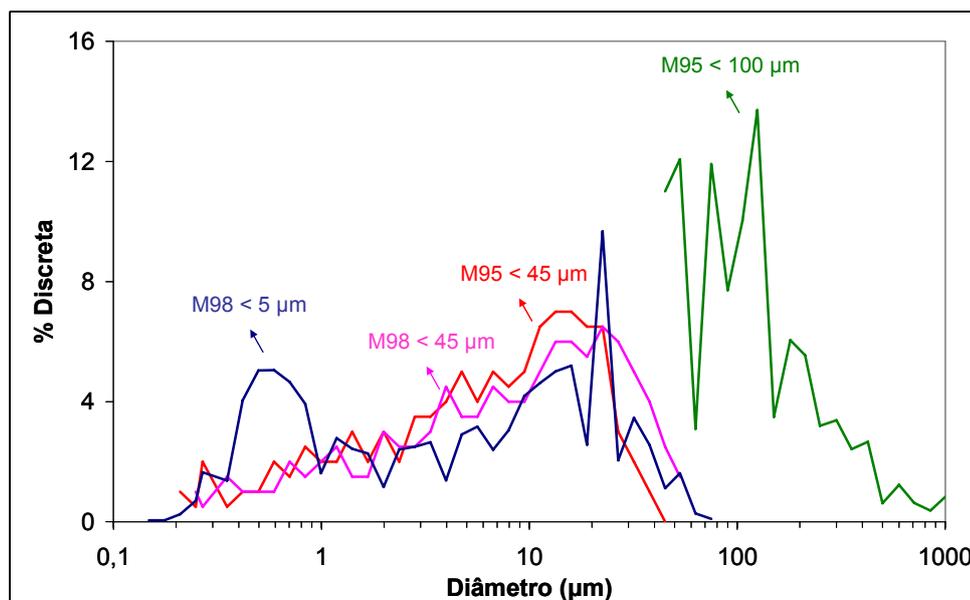


Figura 3.3 - Distribuição granulométrica dos sínteres de magnésia.

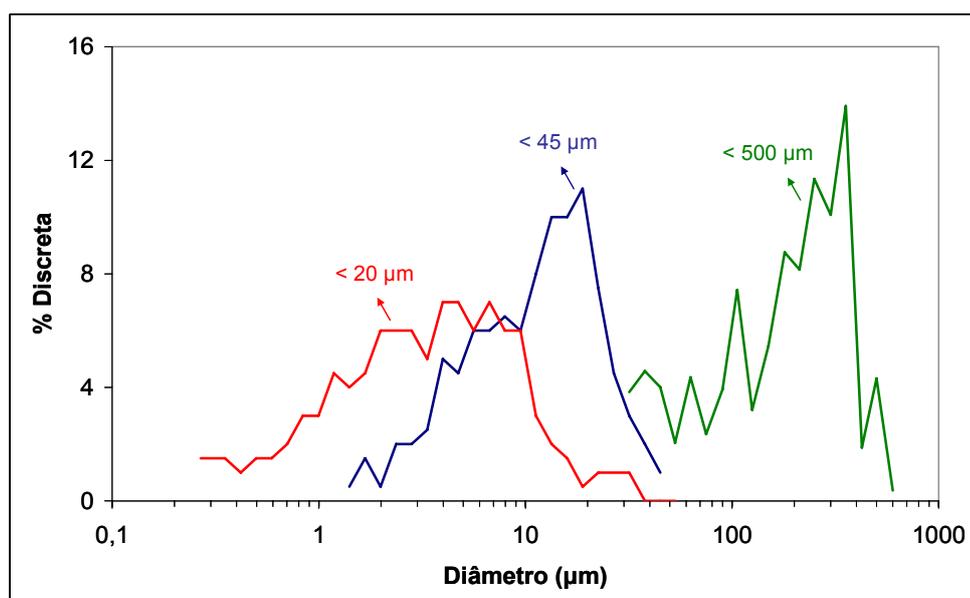


Figura 3.4 - Distribuição granulométrica dos espinélios pré-formados.

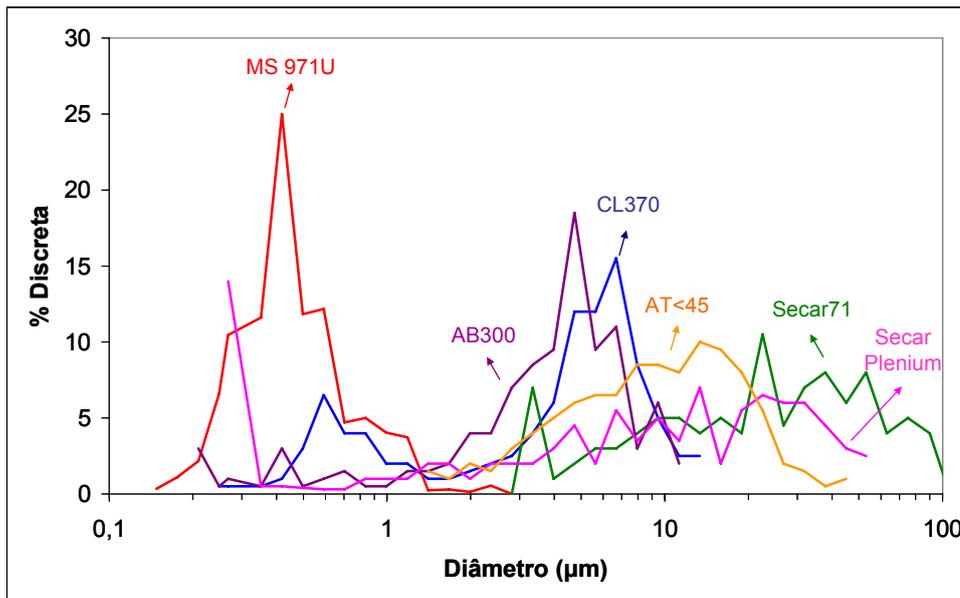


Figura 3.5 - Distribuição granulométrica das aluminas reativa e tabular, da microsilíca e dos agentes ligantes.

Tabela 3.1 - Análise química dos sinteres de magnésia utilizados.

	Sínter	M95	M98
Composição (%-p)	MgO	95,32	98,17
	CaO	0,44	0,84
	SiO ₂	1,21	0,33
	Fe ₂ O ₃	1,74	0,41
	Al ₂ O ₃	0,35	0,12
	B ₂ O ₃	0,00	0,00
	Cr ₂ O ₃	0,00	0,00

Com relação às matérias-primas finas utilizadas um aspecto importante é a sua área superficial, uma vez que influencia em diversas características do concreto, como, por exemplo, a sua dispersão. Estes componentes foram caracterizados em termos de sua distribuição granulométrica, densidade real e área superficial. A densidade real foi obtida pela técnica de picnometria a hélio e a área superficial (para as partículas finas) por meio da técnica de BET. Na

Tabela 3.2 os valores obtidos de densidade real e área superficial podem ser analisados.

Tabela 3.2 - Densidade real e área superficial das matérias-primas finas utilizadas nos concretos.

Matéria-prima	Densidade real (g/cm³)	Área Superficial (m²/g)
M95 < 100 µm	3,50	0,25
M95 < 45 µm	3,51	1,31
M98 < 45 µm	3,59	1,25
M98 < 5 µm	3,62	3,00
CL 370	3,97	3,50
MS 971U	2,15	22,0
AR78 < 45 µm	3,54	0,91
AR78 < 20 µm	3,55	1,55
Secar71	2,98	1,17
AB300	2,78	162,43

Os aditivos dispersantes selecionados foram o hexametáfosfato de sódio (Vetec-Brasil), o ácido cítrico anidro (Synth-Brasil) e dois policarboxilatos distintos (Bayer-Alemanha).

3.2 Composições formuladas

Diversos concretos refratários foram preparados visando-se o estudo da hidratação do MgO, da resistência mecânica em temperaturas intermediárias e da espinelização. Foram projetadas formulações utilizando-se o modelo de Alfred e dois coeficientes de distribuição (0,26 e 0,31), garantindo diferentes técnicas de moldagem das peças (auto-escoabilidade ou por vibração). Para auxiliar no projeto das formulações foi utilizado um software desenvolvido em parceria entre o grupo de pesquisa GEMM/DEMa/UFSCar e a Alcoa Alumínio S.A. (PSDesigner).

Duas composições bases foram formuladas no sistema alumina-magnésia: uma primeira com coeficiente de empacotamento (q) 0,26 (ALU-MAG F) e uma outra com $q = 0,31$ (ALU-MAG V). Para a composição ALU-

MAG F, a matriz do concreto foi constituída com 6%-p de sínter de magnésia M95 < 45 μm , 6%-p de cimento de alumina de cálcio Secar71, 7%-p de alumina reativa CL370 e 1 %-p de microssílica 971U. Para a composição ALU-MAG V, o teor de alumina reativa usado foi menor (6%-p), devido ao ser maior q. Os demais componentes da matriz foram adicionados nos mesmos teores que a composição ALU-MAG F. O restante da formulação foi composto com aluminas tabulares em distintas razões e tamanhos de grão visando-se o melhor ajuste granulométrico. A Tabela 3.3 apresenta os componentes que constituem estas duas composições e seus respectivos teores.

Tabela 3.3 - Composições ALU-MAG F (AMF) e ALU-MAG V (AMV).

COMPOSIÇÕES	ALU-MAG F	ALU-MAG V
<i>Matéria-prima</i>	<i>Teor (%-p)</i>	
Aluminas tabulares ($D \leq 6 \text{ mm}$)	80	81
MgO (M95 < 45 μm)	6	6
Alumina reativa	7	6
CAC (70 %-p Al_2O_3)	6	6
Microssílica	1	1

Outra composição elaborada (também com $q=0,26$) envolveu a adição de espinélio pré-formado na matriz do concreto, buscando-se a comparação entre um concreto espinelizado *in-situ* (ALU-MAG F) com um pré-espinelizado (EPF). Foram adicionados 21%-p de espinélio pré-formado na matriz (visto que 6%-p de magnésia no espinelizado *in-situ* resultam teoricamente neste valor de espinélio após reação em temperaturas elevadas). O restante da composição foi constituído por 6%-p de cimento de aluminato de cálcio, 1%-p de microssílica e 72%-p de aluminas tabulares, na fração grosseira do concreto.

Para avaliar a adequação das composições formuladas, duas composições comerciais foram analisadas. Uma primeira projetada para a espinelização *in-situ* (ALU-MAG C) e uma outra constituída por espinélio pré-formado (EPF C).

Para o concreto ALU-MAG F, diversas variações na composição foram realizadas para se estudar desde a hidratação da magnésia até a formação de

espinélio *in-situ*. Além disso, o concreto ALU-MAG V foi utilizado parcialmente para análise das fontes de MgO, no início do estudo. As principais variáveis realizadas envolveram:

i) a variação do teor de cimento de aluminato de cálcio: 6, 4 e 2%-p CAC (Secar71);

ii) a avaliação do tipo de ligante: dois cimentos de aluminato de cálcio de composições químicas distintas (70 e 80 %-p de alumina) e uma alumina hidratável (6%-p), além da adição conjunta do cimento de 70%-p de alumina com a alumina hidratável;

iii) a análise da fonte de magnésia (substituição direta de 6 %-p da fonte de MgO nas composições AMF ou AMV - Tabela 3.3): tamanhos de grão e purezas distintas (< 100 μm e < 45 μm para 95 %-p de MgO e < 45 μm e < 5 μm para 98 %-p de MgO), para concretos ligados por cimento ou alumina hidratável;

iv) a variação do teor de microssílica (0 - 0,25 - 0,5 - 1 %-p): para composições compostas pelo sínter M95 < 45 μm e cimento ou alumina hidratável, além de uma contendo o sínter M95 < 100 μm ligado por cimento de aluminato de cálcio;

v) a análise do tipo de agregado: aluminas tabulares, resultando em um concreto aluminoso contendo magnésia, e magnésias eletrofundidas, gerando um concreto magnesiano contendo alumina.

Composições adicionais baseadas no ALU-MAG F também foram desenvolvidas, para a avaliação isolada do efeito dos ligantes (cimento e alumina hidratável) e da formação de espinélio em temperaturas elevadas. No primeiro caso, utilizou-se alumina tabular < 45 μm em substituição ao sínter de MgO < 45 μm (concretos aluminosos ligados por CAC ou alumina hidratável), enquanto que para o outro concreto utilizou-se tal alumina em substituição ao ligante (concreto alumina-magnésia sem ligante).

Para melhor entendimento dos aspectos avaliados neste trabalho, as Tabelas 3.4 - 3.10 apresentam as composições analisadas. As variações observadas nestas formulações são decorrentes das variáveis testadas e da procura pelos melhores ajustes granulométricos.

Tabela 3.4 - Espinelização *in-situ* (AMF) x pré-espinelização (EPF).

COMPOSIÇÕES	AMF	EPF
Matéria-prima	Teor (%-p)	
Aluminas tabulares ($D \leq 6$ mm)	80	72
MgO (M95 < 45 μ m)	6	0
Espinélios pré-formados (AR78)	0	21
Alumina reativa	7	0
CAC (70 %-p Al_2O_3)	6	6
Microsílica	1	1

Tabela 3.5 - Variação do teor de cimento de aluminato de cálcio (6 - AMF, 4 e 2 %-p).

COMPOSIÇÕES	6 CAC	4 CAC	2 CAC
Matéria-prima	Teor (%-p)		
Aluminas tabulares ($D \leq 6$ mm)	80	80	80
MgO (M95 < 45 μ m)	6	6	6
Alumina reativa	7	9	11
CAC (70 %-p Al_2O_3)	6	4	2
Microsílica	1	1	1

Tabela 3.6 - Tipo de ligante (C70 - 70 %-p Al_2O_3 , AMF; C80 - 80 %-p Al_2O_3 , AH - alumina hidratável).

COMPOSIÇÕES	CAC (C70)	AH	C80
Matéria-prima	Teor (%-p)		
Aluminas tabulares ($d \leq 6$ mm)	80	82	80,6
MgO (M95 < 45 μ m)	6	6	6
Alumina reativa	7	5	6,4
CAC (70 %-p Al_2O_3)	6	0	0
Alumina hidratável	0	6	0
CAC (80 %-p Al_2O_3)	0	0	6
Microsílica	1	1	1

Tabela 3.7 - Misturas de alumina hidratável e cimento de aluminato de cálcio (AC) em proporções distintas.

COMPOSIÇÕES	6A	4A2C	3A3C	2A4C	6C (AMF)
Matéria-prima	Teor (%-p)				
Aluminas tabulares (D ≤ 6 mm)	80	80	80	80	80
MgO (M95 < 45 μm)	6	6	6	6	6
Alumina reativa	7	7	7	7	7
Alumina hidratável	6	4	3	2	0
CAC (70 %-p Al ₂ O ₃)	0	2	3	4	6
Microsílica	1	1	1	1	1

Tabela 3.8 - Variação do teor de microsílica (0, 0,25, 0,5 e 1 %-p).

CONCRETO ALU-MAG F				
COMPOSIÇÕES	0 %-p	0,25 %-p	0,5 %-p	1 %-p
Matéria-prima	Teor (%-p)			
Aluminas tabulares (D ≤ 6 mm)	81	80,75	80,5	80
MgO (M95 < 45 μm)	6	6	6	6
Alumina reativa	7	7	7	7
Alumina hidratável	0	0	0	0
CAC (70 %-p Al ₂ O ₃)	6	6	6	6
Microsílica	0	0,25	0,5	1

CONCRETO ALU-MAG F - M95 < 100 μm				
COMPOSIÇÕES	0 %-p	0,25 %-p	0,5 %-p	1 %-p
Matéria-prima	Teor (%-p)			
Aluminas tabulares (D ≤ 6 mm)	81	80,75	80,5	80
MgO (M95 < 100 μm)	6	6	6	6
Alumina reativa	7	7	7	7
Alumina hidratável	0	0	0	0
CAC (70 %-p Al ₂ O ₃)	6	6	6	6
Microsílica	0	0,25	0,5	1

CONCRETO CONTENDO AH				
COMPOSIÇÕES	0 %-p	0,25 %-p	0,5 %-p	1 %-p
Matéria-prima	Teor (%-p)			
Aluminas tabulares (D ≤ 6 mm)	83	82,75	82,5	82
MgO (M95 < 45 μm)	6	6	6	6
Alumina reativa	5	5	5	5
Alumina hidratável	6	6	6	6
CAC (70 %-p Al ₂ O ₃)	0	0	0	0
Microsilica	0	0,25	0,5	1

Tabela 3.9 - Tipo de agregado (aluminas tabulares - AT, AMF e magnésias eletrofundidas - ME).

COMPOSIÇÕES	AT	ME
Matéria-prima	Teor (%-p)	
Magnésias eletrofundidas (D ≤ 4,75 mm)	0	72
Aluminas tabulares (D ≤ 6 mm)	72	0
MgO (M95 < 45 μm)	6	6
Alumina tabular (D ≤ 200 μm)	8	8
Alumina reativa	7	7
CAC (70 %-p Al ₂ O ₃)	6	6
Microsilica	1	1

Tabela 3.10 - Efeitos isolados para o CAC e alumina hidratável.

COMPOSIÇÕES	AC	AAH	AM
Matéria-prima	Teor (%-p)		
Aluminas tabulares (D ≤ 6 mm)	80	82	80
MgO (M95 < 45 μm)	0	0	6
Alumina tabular (D ≤ 45 μm)	6	6	6
Alumina reativa	7	5	7
Alumina hidratável	0	6	0
CAC (70 %-p Al ₂ O ₃)	6	0	0
Microsilica	1	1	1

3.3 Técnicas de caracterização

3.3.1 Ensaios reológicos

Após a elaboração das formulações e pesagem dos concretos, estes foram processados em um reômetro por meio da mistura com a água. O procedimento de mistura seguiu as seguintes condições: (i) primeiramente, a massa seca foi homogeneizada por um intervalo de 30 segundos em uma rotação de 40 rpm, (ii) em seguida, aproximadamente 75 % do volume total de água requerido foi adicionado, aguardando-se, então, o ponto de virada do concreto, (iii) quando este foi atingido, o restante de água foi incorporado e, após um minuto, aumentou-se a rotação para 50-60-75 rpm, em intervalos de 10 segundos, finalizando a etapa de mistura do concreto, resultando em um tempo total de 5 minutos.

O critério utilizado para verificar se as formulações possuíam o teor de água correto foi o ensaio de fluidez. Neste ensaio, um cone com diâmetro inferior de 100 mm é preenchido até o topo com concreto. Este cone é então liberado e, após o concreto fluir por 1 minuto, o diâmetro do material espalhado é medido. A diferença entre o diâmetro final (em mm) e o diâmetro inferior do cone (100 mm - diâmetro inicial) já fornece o valor percentual de fluidez. Para os concretos vibrados, há a necessidade da utilização de uma mesa vibratória, com intensidade mantida em metade de sua capacidade máxima (tempo de vibração: 1 minuto). Obtendo-se um resultado positivo (mínimo de 80 % de fluidez inicial vibrada e 60 % após 30 minutos), os concretos estavam aptos para moldagem e prosseguimento da caracterização. Já a trabalhabilidade dos concretos foi avaliada por meio do ensaio de fluidez em função do tempo.

3.3.2 Análise da resistência à hidratação

O teste padrão para verificar a tendência à hidratação (proposto pela Japanese Academic and Promotion Association) consiste em expor uma amostra de concreto contendo MgO em uma autoclave a 150°C por 3 horas,

em atmosfera saturada. Adicionalmente, a análise termogravimétrica foi realizada, visando-se analisar a existência ou não de picos associados à decomposição de brucita. Estes ensaios de secagem foram efetuados a uma taxa de 10°C/min até 800°C. Foram coletados dados de massa e temperatura da amostra, registrados eletronicamente em intervalos de 5 segundos. A perda de massa durante a secagem foi avaliada por meio do parâmetro W e sua derivada (dW/dt), que indica a taxa de secagem, conforme as equações a seguir:

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

$$\frac{dW}{dt} (\%/min) = \frac{\Delta W}{\Delta t} \quad (3.2)$$

onde, W é a perda de água que ocorre durante o aquecimento em relação à massa final do concreto seco (M_f); M é a massa instantânea medida no tempo t_i e M_0 a massa inicial.

3.3.3 Propriedades mecânicas

Os corpos de prova preparados em moldes cilíndricos (40 mm de diâmetro e de altura) foram avaliados após a cura em 50°C, em ambiente saturado (no caso do cimento de aluminato de cálcio) e em ambiente insaturado (para a alumina hidratável), por intervalos distintos de tempo (1, 3, 5 e 7 dias). Adicionalmente, a resistência mecânica foi avaliada após a secagem (1 dia de cura a 50°C e um dia de secagem a 110°C), além da análise da resistência mecânica em função da temperatura de queima (350, 600, 800 e 1000°C). O ensaio utilizado para avaliar tal propriedade foi de compressão diametral, efetuado por meio do uso de uma máquina de teste universal (MTS Systems Corp., modelo 810, EUA).

Na compressão diametral, os corpos de prova são submetidos a forças de tração no interior do corpo de prova. A principal vantagem deste método se relaciona com o fato da trinca ser nucleada no interior do corpo, minimizando os efeitos de defeitos superficiais. Este teste necessita a análise de cinco amostras por composição, rompidas a uma taxa de aplicação de carga constante de 42 N/s. A tensão de ruptura (σ_R -Pa) é calculada conforme a equação a seguir:

$$\sigma_R = 2 \cdot \left(\frac{P_{\text{máx}}}{\pi \cdot h \cdot D} \right) \quad (3.3)$$

onde $P_{\text{máx}}$ é a força de ruptura (N), h é a altura e D o diâmetro do corpo de prova (mm).

Posteriormente, corpos de prova na forma de barras (25 mm x 25 mm x 150 mm) foram preparados e caracterizados em relação as suas propriedades mecânicas por meio do ensaio de flexão 3 pontos (MTS Systems Corp., modelo 810, EUA), após a sinterização (taxa de aquecimento de 1°C/min e patamar de 5 horas em temperaturas distintas - 1150, 1300 e 1500°C). A taxa de aplicação de carga foi de 24,9 N/s e o módulo de ruptura é obtido por:

$$\sigma_R = \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{P_{\text{máx}} \cdot L}{b \cdot h^2} \right) \quad (3.4)$$

onde, $P_{\text{máx}}$ é a força de ruptura (N), b é a largura do corpo de prova (mm), h é a altura do corpo de prova (mm) e L é a distância entre os dois apoios (mm).

3.3.4 Porosidade aparente

A porosidade aparente dos corpos de prova (moldados em amostras cilíndricas 40x40 mm) foi obtida pela aplicação do método de Arquimedes, utilizando querosene como líquido de imersão (norma ASTM C20-87). Esta técnica consiste na medida (de cinco amostras) do peso seco da amostra (P_s -

g), peso úmido (P_{u-g}) e peso imerso (P_{i-g}), possibilitando a obtenção da porosidade aparente (P_{ap}):

$$P_{ap} = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \cdot 100 \quad (3.5).$$

A medida de porosidade aparente foi obtida para corpos de prova sinterizados.

3.3.5 Expansão térmica e sinterabilidade assistida

O acompanhamento da espinelização *in-situ* e da formação de CA_6 (para concretos contendo CAC) foi realizado pela análise da variação linear observada no ensaio expansão térmica, por meio do equipamento modelo RUL 421E, da Netzsch. Foram preparadas amostras cilíndricas ($h=D=50\text{mm}$) com um furo central de 12,4 mm. O ensaio foi efetuado a uma taxa de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 1500°C , sob carga compressiva de 0,02 MPa. As amostras permaneceram nesta temperatura por um intervalo de 5 horas. Os testes foram realizados em amostras verdes (pré-calcinadas a 600°C por 5 horas), visando-se o estudo da formação de fases e sinterização do material. De modo complementar, a taxa de expansão foi obtida, pela derivada das curvas de expansão, indicando a velocidade de desenvolvimento das reações e a capacidade do concreto acomodar tais reações expansivas.

Adicionalmente, a variação linear dimensional (VLD) residual dos materiais foi medida em amostras na forma de barras (25 mm x 25 mm x 150 mm), após a sinterização (taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ e patamar de 5 horas em temperaturas distintas - 1150, 1300 e 1500°C). O cálculo da VLD é obtido por meio da medida do comprimento inicial da barra (antes da sinterização) - L_i - e do comprimento final da amostra (após sinterização) - L_f :

$$\text{VLD}(\%) = \frac{L_f - L_i}{L_i} \cdot 100 \quad (3.6).$$

3.3.6 Resistência à fluência (creep)

O ensaio de Creep foi realizado em um equipamento modelo RUL 421E, da Netzsch. Foram preparadas amostras cilíndricas ($h=D=50\text{mm}$) com um furo central de 12,4 mm. Antes do ensaio, as amostras foram sinterizadas a 1550°C por 24 horas. O ensaio foi efetuado a uma taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 1450°C , sob carga compressiva de 0,2 MPa. As amostras permaneceram nesta temperatura por um intervalo de 24 horas (norma ASTM C832-89).

3.3.7 Resistência ao choque térmico

O dano por choque térmico foi realizado por meio do método de ciclos múltiplos (fadiga térmica), no qual os corpos de prova são submetidos a diversos ciclos de aquecimento e resfriamento bruscos, mantendo a diferença de temperatura fixa em valores superiores aos necessários para a nucleação de trincas. A degradação provocada pela propagação destas trincas foi monitorada pela medida das variações no módulo elástico dos materiais.

Um ciclo completo de choque térmico foi estipulado como o processo de aquecer e resfriar o corpo de prova. As amostras foram inseridas em um forno previamente aquecido com temperatura fixa de 1025°C , onde permaneceram por um intervalo de 15 minutos. Posteriormente, foram rapidamente retiradas do forno e resfriadas em temperatura ambiente, caracterizando um gradiente próximo a 1000°C .

A avaliação da redução do módulo elástico em função dos ciclos de choque térmico foi efetuada na seguinte seqüência: (i) medida da resistência mecânica e do módulo elástico antes do ensaio de choque térmico e (ii) 10 ciclos de choque térmico por amostra, sendo que a cada 2 ciclos realizou-se a medida do módulo elástico.

O módulo elástico foi obtido pelo método de ressonância de barras, utilizando-se amostras na forma de barras de secção retangular e com dimensões próximas a $150\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$. A partir das freqüências de ressonância obtidas e conhecendo-se as densidades dos materiais, calculou-se

o valor do módulo elástico E , do módulo de cisalhamento G e do coeficiente de Poisson. Por ser um ensaio de natureza não destrutiva, foi possível acompanhar a queda do módulo elástico de uma mesma amostra em função dos números de ciclos de choque térmico.

3.3.8 Difração de raios-X (DRX)

Amostras representativas dos concretos refratários foram cominuídas em moinho revestido com WC e analisadas em um difratômetro de raios-X (Siemens, modelo D5005). A faixa de estudo foi entre 5 e 75° utilizando-se tubo de cobre, suficiente para a identificação das fases presentes.

Análises quantitativas de DRX foram realizadas por meio de um software baseado no método Rietveld (TOPAS, Bruker, Alemanha). Para as composições selecionadas, as fases formadas foram quantificadas após queima a 1150, 1300 e 1500°C.

3.3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Corpos de prova representativos dos concretos foram cortados, montados em resina e preparados por meio de polimento com diamante. Posteriormente, as amostras foram recobertas com carbono e, então, analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (SEM, Hitachi S-510, Tokyo, Japão) acoplado a um espectrômetro de energia-dispersiva (EDS), permitindo a avaliação das fases presentes nos concretos após queimas a 1150, 1300 e 1500°C, bem como a sua composição química.

3.3.10 Simulação termodinâmica

Em alguns dos tópicos estudados, foi necessário o uso de um software de simulação termodinâmica (FactSage, Thermfact and GTT-Technologies, Universidade Federal de São Carlos, FAI). Tal ferramenta permitiu a análise de diagramas de equilíbrio pertinentes, uma estimativa das fases líquidas

desenvolvidas e seus teores, além da avaliação da energia livre de Gibbs, para análise das fases termodinamicamente mais favoráveis em determinadas condições de temperatura e pressão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização reológica

O hexametáfostato de sódio (HMFS) é um aditivo frequentemente aplicado em concretos alumina-magnésia e, deste modo, foi a primeira alternativa analisada no concreto ALU-MAG F, em um teor de 0,2 %-p. O teor de água adicionado foi variado visando-se a obtenção de uma fluidez vibrada inicial de 80%. Para 5,3 %-p de água, a fluidez vibrada inicial foi excessiva, resultando em novo ensaio para uma quantidade de água de 5,1 %-p. Para este teor de água o valor de fluidez foi ainda superior a 80%. No entanto, reduzindo-se o seu teor para 4,9%-p, resultou em fluidez inferior ao limite mínimo para moldagem adequada. Considerando-se tais aspectos, o teor de 5,1 %-p de água foi selecionado para o prosseguimento dos ensaios. A Figura 4.1 resume tais informações.

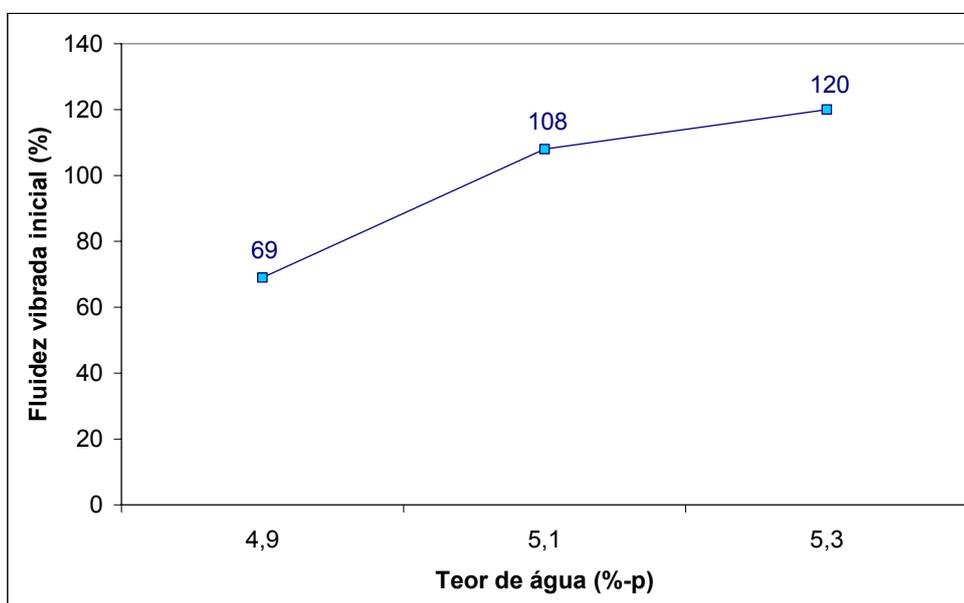


Figura 4.1 - Fluidez vibrada inicial do concreto ALU-MAG F para 0,2%-p de hexametáfostato de sódio e distintos teores de água.

Outro aditivo testado para o concreto ALU-MAG F foi o ácido cítrico anidro. No entanto, por resultar em maior consumo de água (5,4 %-p), este foi descartado nas análises posteriores.

A composição alumina-magnésia comercial (ALU-MAG C) apresentou um consumo de água de 5,5 %-p para uma fluidez vibrada inicial de 80%, o que indicou uma leve vantagem para o concreto formulado ALU-MAG F com 0,2%-p de HMFS (5,1 %-p de água). Entretanto, tanto o concreto comercial quanto o formulado pelo grupo apresentaram um problema característico de concretos contendo magnésia: uma trabalhabilidade nula após um intervalo de 30 minutos. Como as peças pré-formadas constituídas por tais concretos possuem grandes dimensões, um tempo mínimo de 30 minutos é necessário para garantir uma moldagem adequada. Este requisito motivou a análise de outros aditivos dispersantes, que são os policarboxilatos PC1 e PC2.

O teste de fluidez vibrada inicial para o concreto ALU-MAG F foi primeiramente realizado para estes novos aditivos considerando-se o teor de água ideal (5,1 %-p) para o HMFS. Um primeiro aspecto positivo da adição destes aditivos foi a elevada fluidez obtida, resultando inclusive na auto-escoabilidade dos concretos para este teor de água. A Figura 4.2 indica os valores de fluidez livre inicial para estes dois aditivos em teores distintos (0,1 a 0,3 %-p) e sua comparação com o HMFS (0,2%-p), todos com um teor de água de 5,1 %-p.

Mais relevante do que a excessiva fluidez inicial resultante, foi o elevado tempo de trabalhabilidade propiciado pela adição dos policarboxilatos, solucionando-se a questão da baixa trabalhabilidade ocasionada pelo hexametáfosfato de sódio. Os valores de fluidez livre após 30 minutos para tais aditivos encontram-se na Figura 4.3. Como os dois aditivos apresentaram valores de fluidez próximos e considerando-se as informações do fabricante que indicavam maior resistência mecânica a verde para o aditivo PC1, este foi selecionado para a continuidade dos estudos, em um teor fixo de 0,2%-p.

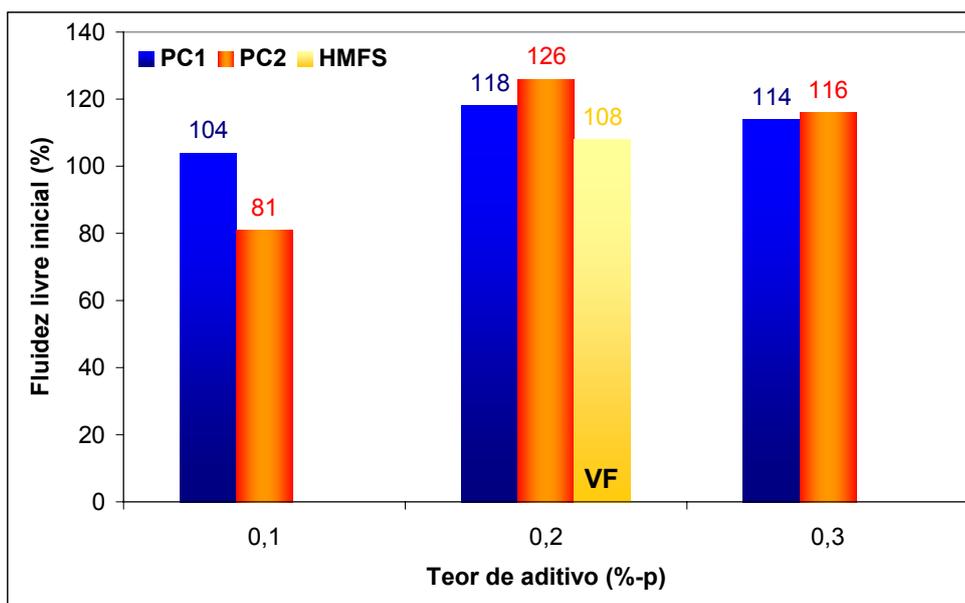


Figura 4.2 - Fluidez livre inicial para o concreto ALU-MAG F, para os policarboxilatos PC1 e PC2 (VF = fluidez vibrada para o HMFS).

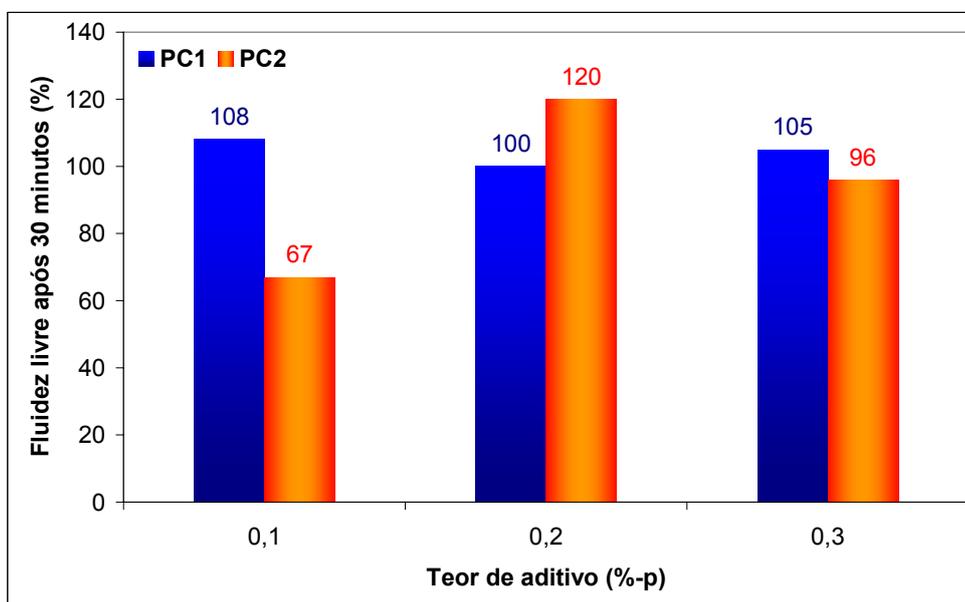


Figura 4.3 - Fluidez livre após 30 minutos para o concreto ALU-MAG F, para os policarboxilatos PC1 e PC2.

Considerando-se a elevada fluidez livre obtida e o objetivo inicial de moldagem por vibração, a etapa seguinte dos ensaios reológicos visou à

redução do teor de água para o novo aditivo selecionado até se atingir o limite estabelecido de fluidez vibrada inicial de 80%. A redução do teor de água de 5,1%-p para 4,6%-p ainda resultou em um comportamento reológico de auto-escoabilidade (Figura 4.4). Para moldagem sob vibração, foi possível ainda uma maior redução de consumo de água, atingindo-se 3,9 %-p de água para 80% de fluidez vibrada inicial. É importante ressaltar que o valor de fluidez após 30 minutos para este concreto ainda permaneceu superior ao valor limite de 60%. Esta possibilidade de moldagem por vibração ou por auto-escoabilidade indica a multifuncionalidade da composição ALU-MAG F.

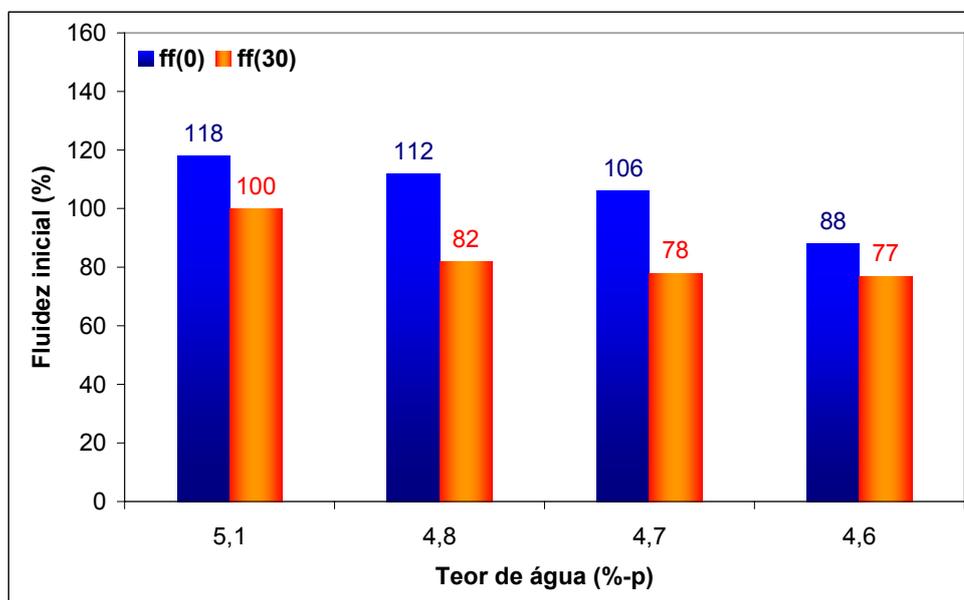


Figura 4.4 - Fluidez livre inicial do concreto ALU-MAG F com distintos teores de água para o aditivo PC1 em um teor de 0,2 %-p, onde ff(0) indica a fluidez livre inicial e ff(30) representa a fluidez livre após 30 minutos.

Para o concreto ALU-MAG V (utilizando-se 0,2 %-p de PC1) a redução do teor de água foi ainda mais significativa, atingindo-se um valor de 3,7 %-p para 80% de fluidez vibrada inicial e valor superior a 60% após 30 minutos. Esta maior redução do teor de água é atribuída a menor quantidade de finos que esta composição apresenta. Sendo assim, foi possível obter uma redução de quase 40% do teor de água em comparação entre a composição comercial

e as composições desenvolvidas neste trabalho, o que evidentemente resulta em aspectos positivos, como a redução da porosidade do sistema e o conseqüente aumento de resistência mecânica e resistência à infiltração por escórias.

O teor de água das demais composições formuladas foi obtido de acordo com os limites de fluidez vibrada estabelecidos. Todos os concretos foram testados utilizando-se o aditivo PC1 (0,2%-p) e mostraram-se adequados aos parâmetros de fluidez exigidos. A única exceção foi o concreto ligado com alumina hidratável, que apresentou, além de um elevado consumo de água (5,3 %-p), uma trabalhabilidade inferior a 30 minutos. Esta característica é usual em concretos ligados com aluminas hidratáveis, dada a sua elevada área superficial. Adicionalmente, a presença de magnésia pode resultar na formação de hidrotalcita [34-36], elevando a temperatura do material e ocasionando endurecimento mais rápido do concreto. A Tabela 4.1 apresenta os valores de água obtidos para as composições analisadas neste estudo.

Quanto aos concretos contendo espinélios pré-formados, novamente houve uma diferença significativa entre o concreto formulado no grupo e o concreto comercial. Enquanto o concreto EPF apresentou um teor de água de 4,1%-p e elevado tempo de trabalhabilidade, o concreto EPF C necessitou de 6,3%-p de água, além de resultar em sérios problemas de moldagem, decorrentes de uma baixa trabalhabilidade. Já o concreto contendo magnésia eletrofundida, apresentou um valor de água próximo aos concretos aluminosos, uma vez que seu empacotamento e sua dispersão foram ajustadas.

4.2 Resistência mecânica a verde

Após a avaliação reológica dos concretos, a análise da resistência mecânica a verde foi realizada, em tempos de cura distintos (1, 3, 5 e 7 dias) e após um dia de cura e um dia de secagem a 110°C por 24 horas, visando a verificação de dois aspectos: 1 - adequar os concretos a desmoldagem sem gerar defeitos decorrentes da baixa resistência mecânica após o primeiro dia

de cura e 2 - analisar a cura em função do tempo e após a secagem para evitar danos decorrentes da hidratação da magnésia.

Tabela 4.1 - Teores de água das composições avaliadas.

Composição	Teor de água (%-p)
AMF	3,9
AMV	3,7
AMC	5,5
4 CAC	4,0
2 CAC	4,0
AH	5,3
2A4C	4,5
3A3C	4,8
4A2C	5,0
C80	4,8
M95 < 100 (AMF/AMV)	4,3/4,1
M98 < 45 (AMF/AMV)	3,9/3,7
M98 < 5 (AMF/AMV)	4,1/3,9
AMF (0, 0,25 e 0,5 MS)	4,0
M95<100 (0, 0,25 e 0,5 MS)	4,4
AH (0, 0,25 e 0,5 MS)	5,4
EPF	4,1
EPF C	6,3
ME	4,0

Na Figura 4.5 a resistência mecânica em função do tempo de cura pode ser avaliada para os concretos alumina-magnésia desenvolvidos (ALU-MAG V e ALU-MAG F) e para o concreto comercial (ALU-MAG C). Por meio desta figura, o melhor desempenho do concreto ALU-MAG V foi atribuído principalmente ao seu melhor empacotamento e menor consumo de água. Os

três concretos avaliados apresentaram resistência mecânica após um dia de cura suficiente para uma desmoldagem adequada (valor superior a 1 MPa em compressão diametral). Adicionalmente, não foi notada queda de resistência mecânica após 7 dias de cura, indicando que não houveram problemas de hidratação da magnésia durante este período.

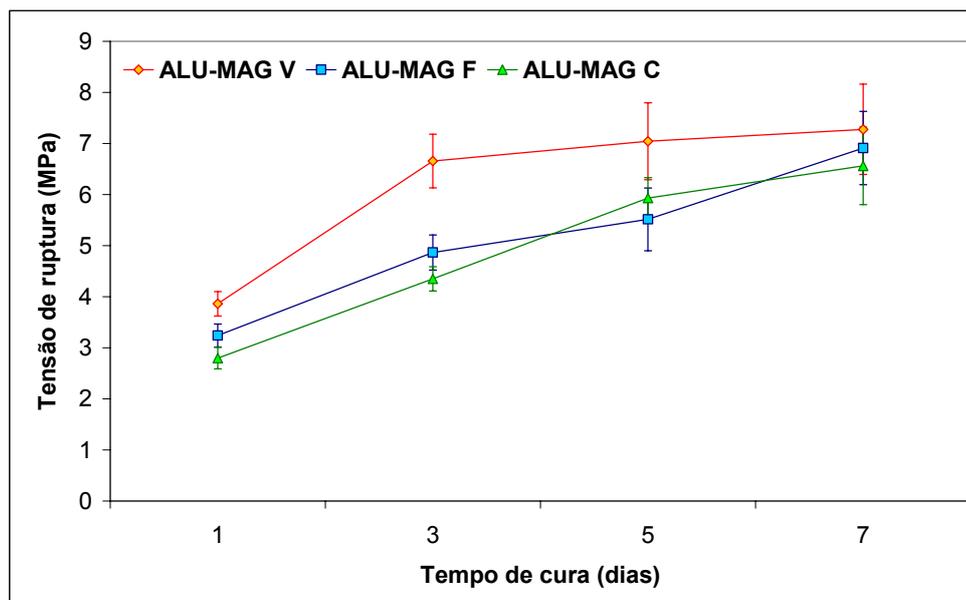


Figura 4.5 - Resistência mecânica em função do tempo de cura para os concretos ALU-MAG V, ALU-MAG F e ALU-MAG C.

O cimento de aluminato de cálcio confere ao concreto adequada resistência mecânica a verde devido à sua hidratação. Considerando-se tal aspecto, a redução do teor de CAC para o concreto ALU-MAG F resultou na diminuição de resistência mecânica durante o estágio de cura (Figura 4.6). Apesar da queda nos valores, a resistência mecânica foi suficiente para a desmoldagem do concreto, mesmo para o concreto contendo 2%-p CAC. Neste caso, também não foram observadas quedas de resistência em função do tempo, ou seja, a hidratação da magnésia não resultou em danos para os concretos.

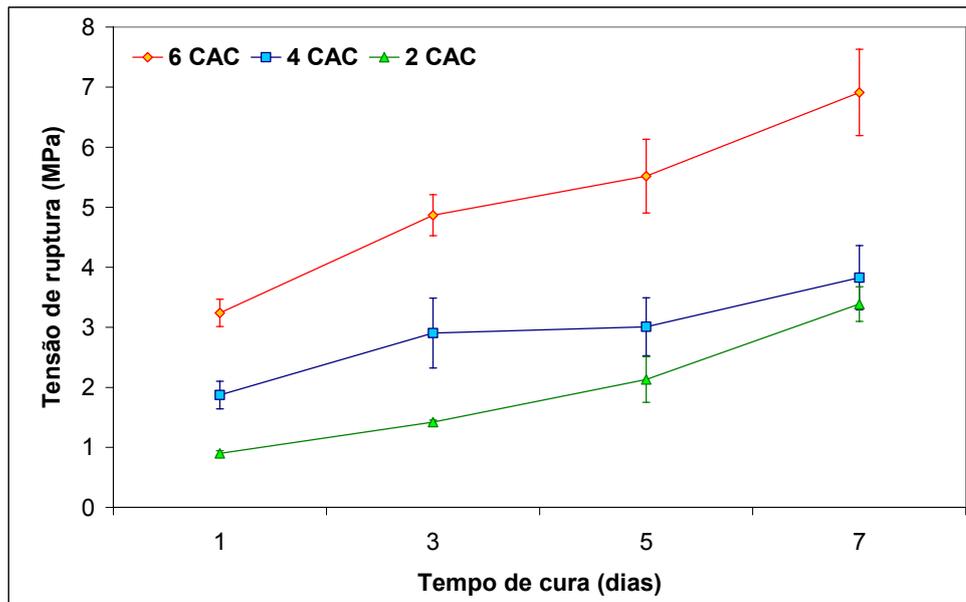


Figura 4.6 - Resistência mecânica em função do tempo de cura para os concretos ALU-MAG F contendo 6, 4 e 2%-p de cimento de aluminato de cálcio.

A variação do tipo de ligante também afetou o comportamento de resistência mecânica durante a cura do concreto. Conforme indica a Figura 4.7, o concreto ligado por alumina hidratável (AH) apresentou resultados levemente superiores de resistência mecânica quando comparado ao ligado por CAC (AMF). Este aspecto pode ser associado à reação entre a alumina e a magnésia, resultando na formação de hidrotalcita [34-36]. No entanto, tal reação não foi suficiente para controlar a hidratação da magnésia e, do quinto para o sétimo dia, observou-se uma queda sutil de resistência mecânica, indicando a necessidade de cuidados nas condições de processamento de concretos alumina-magnésia ligados por aluminas hidratáveis.

A mistura de cimento de aluminato de cálcio com alumina hidratável em proporções distintas (2 %-p AH + 4 %-p CAC - 2A4C, 3 %-p AH + 3 %-p CAC - 3A3C e 4 %-p AH + 2 %-p CAC - 4A2C) levou à redução da resistência mecânica durante a cura (Figura 4.8), quando comparada aos ligantes utilizados isoladamente (6 %-p CAC - 6C - ou 6 %-p AH - 6A). Entretanto, a adição de cimento foi benéfica para a manutenção da resistência mecânica em

função do tempo de cura, não havendo queda de resistência como observada para o concreto ligado por alumina hidratável. Dentre estas misturas, o concreto contendo 4 %-p de alumina hidratável e 2 %-p de cimento de aluminato de cálcio (4A2C) destacou-se negativamente. Tal resultado deve-se ao modo como estes concretos (2A4C, 3A3C e 4A2C) foram curados, em ambiente saturado em água, privilegiando o desenvolvimento de resistência mecânica do CAC e não da alumina hidratável.

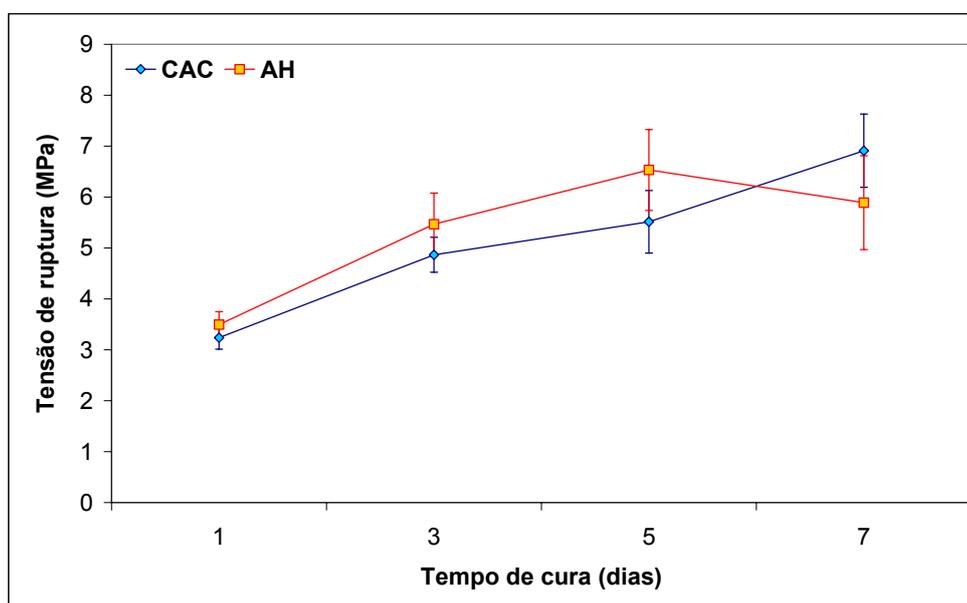


Figura 4.7 - Resistência mecânica a verde de concretos ligados por cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH).

O tipo de cimento de aluminato de cálcio (70 %-p Al_2O_3 - C70 - ou 80 %-p - C80) utilizado nos concretos alumina-magnésia, afetou à resistência mecânica em função do tempo de cura, em decorrência da quantidade de CaO presente no ligante (Figura 4.9). Apesar da redução do teor de cálcio ter resultado em menor resistência mecânica, o valor obtido após 1 dia de cura foi suficiente para uma moldagem adequada e não foram detectados problemas relacionados à hidratação da magnésia.

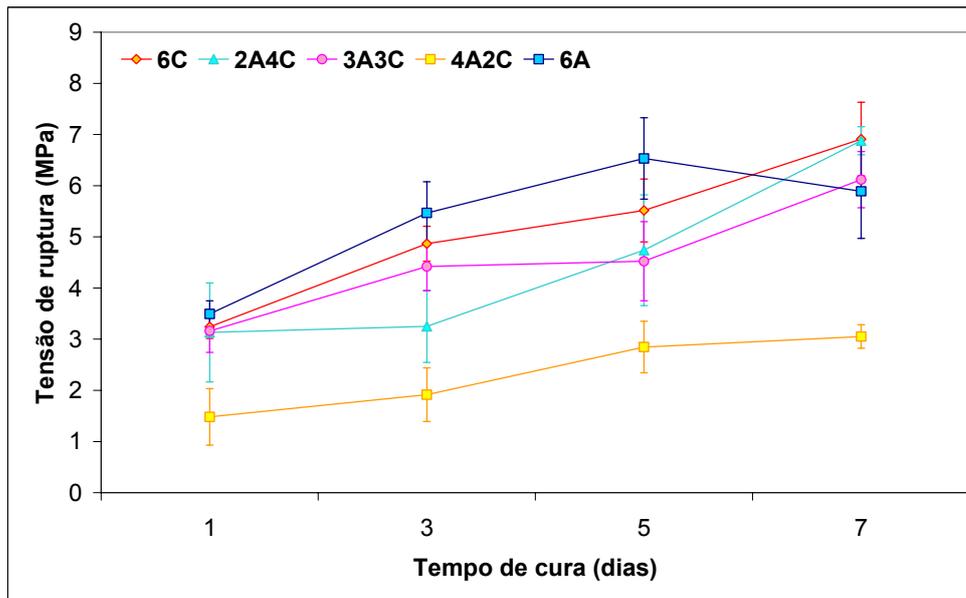


Figura 4.8 - Resistência mecânica a verde de concretos contendo proporções distintas de cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH) - 2 %-p AH + 4 %-p CAC - 2A4C, 3 %-p AH + 3 %-p CAC - 3A3C e 4 %-p AH + 2 %-p CAC - 4A2C, 6 %-p CAC - 6C e 6 %-p AH - 6A.

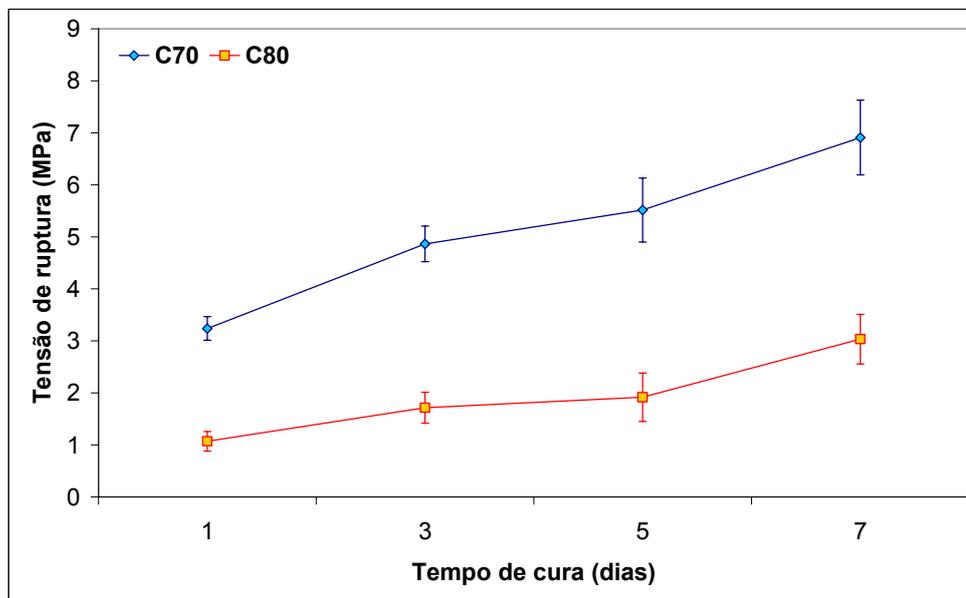


Figura 4.9 - Resistência mecânica a verde do concreto ALU-MAG F contendo fontes distintas de cimento de aluminato de cálcio (70 ou 80 %-p alumina).

Com relação às fontes de magnésia (avaliadas no concreto AMV), novamente não foram observados problemas de resistência mecânica a verde (de desmoldagem ou hidratação da magnésia). Pela Figura 4.10 pode-se perceber um desempenho levemente inferior do concreto contendo o sínter mais grosseiro (M95 < 100 μm) e para o concreto contendo o sínter mais fino (M98 < 5 μm), possivelmente devido ao consumo de água superior quando comparados com os sínteres < 45 μm . Para o sínter mais grosseiro o maior consumo de água possivelmente está relacionado a um pior empacotamento (devido a menor quantidade de partículas finas), enquanto que para o sínter mais fino a razão do aumento do consumo de água pode ser atribuída à sua maior área superficial.

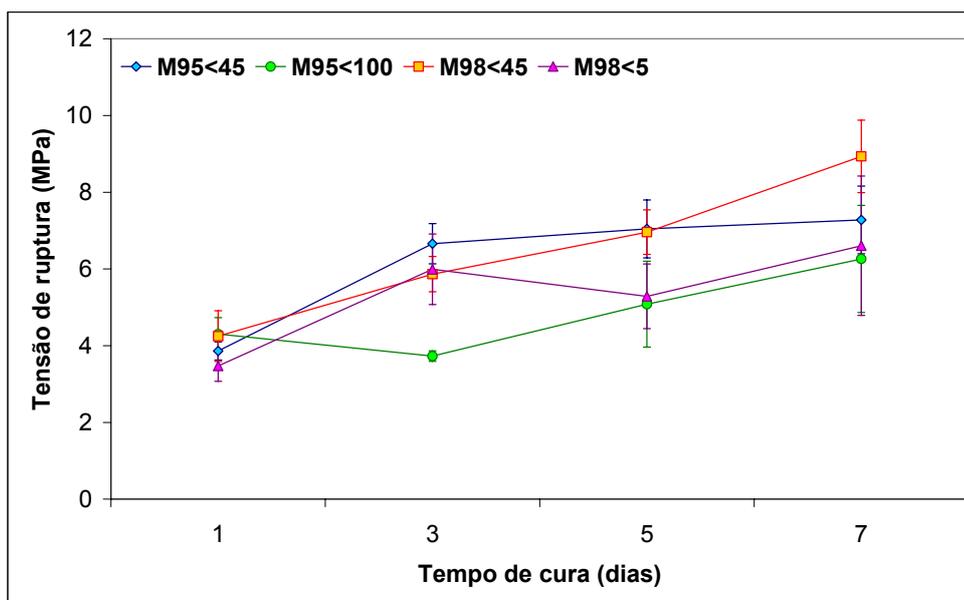


Figura 4.10 - Resistência mecânica em função do tempo de cura para concretos contendo fontes distintas de magnésia.

A presença de microsilica alterou significativamente a resistência mecânica de concretos alumina-magnésia, afetando à hidratação da magnésia por meio de uma ligação no sistema $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [18]. Para os concretos contendo sínter de magnésia fino (6 %-p de M95 < 45 μm) e cimento de aluminato de cálcio (6 %-p de C70), a redução do teor de sílica de 1 para 0,5

ou 0,25 ou 0 %-p resultou em uma queda de resistência mecânica do quinto para o sétimo dia de cura (Figura 4.11). O efeito mais drástico foi observado para a amostra sem microsilica, indicando sua contribuição para o aumento da resistência à hidratação. De modo distinto, os concretos contendo sínter de magnésia grosseiro (6 %-p de M95 < 100 μm) e cimento de aluminato de cálcio (6 %-p de C70) não apresentaram tal queda de resistência mecânica, em decorrência da menor reatividade desta fonte de MgO (Figura 4.12). De modo semelhante ao observado nos concretos ligados com CAC, as composições contendo alumina hidratável (6 %-p) e o sínter de magnésia fino (6 %-p de M95 < 45 μm) também apresentaram redução de resistência mecânica do quinto para o sétimo dia de cura (Figura 4.13). Apesar das quedas de resistência mecânica observadas, tal aspecto não influenciou no processamento dos concretos, uma vez que neste estudo optou-se pela secagem após o primeiro dia de cura.

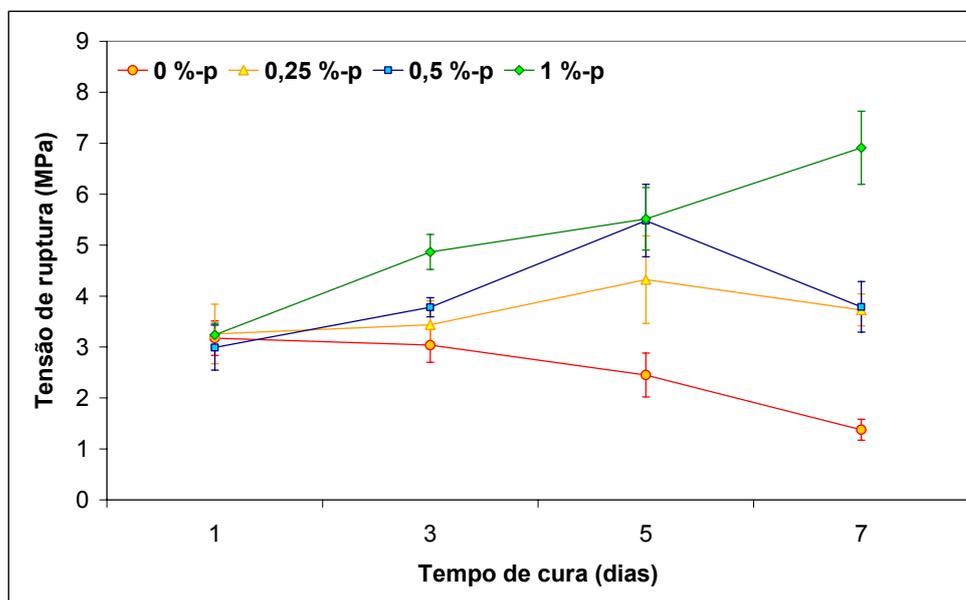


Figura 4.11 - Resistência mecânica em função do tempo de cura para concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 45 μm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).

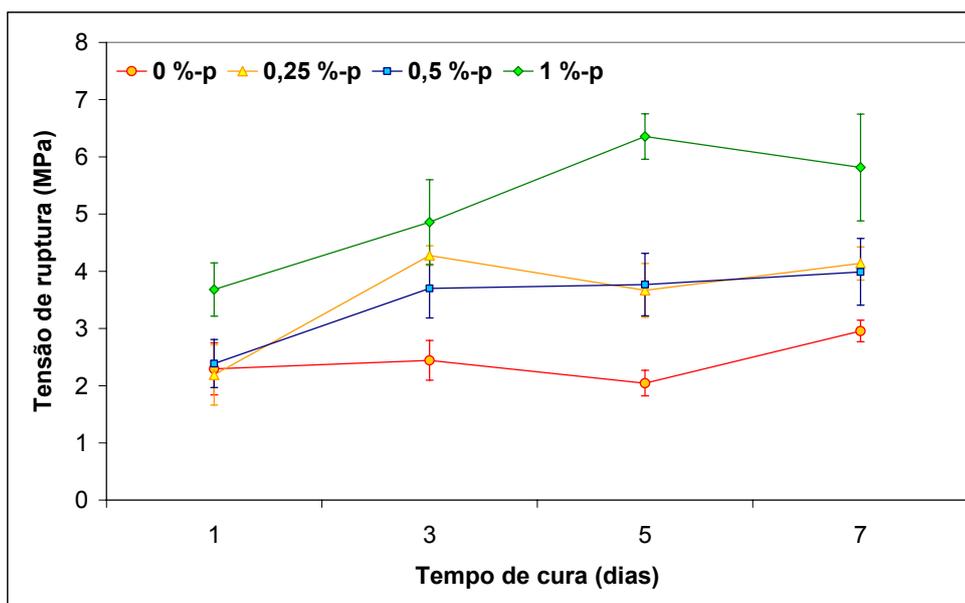


Figura 4.12 - Resistência mecânica em função do tempo de cura para concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 100 µm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).

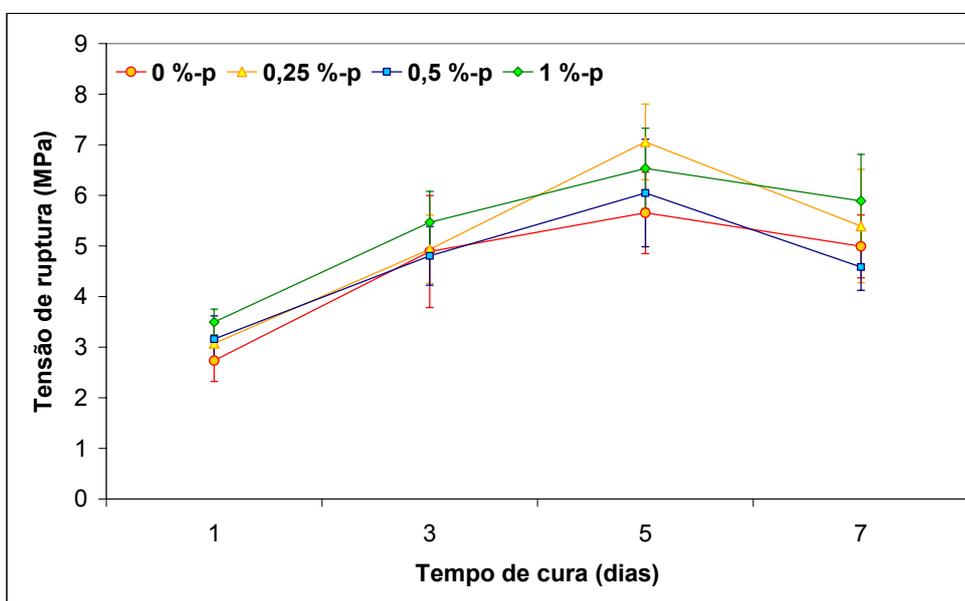


Figura 4.13 - Resistência mecânica em função do tempo de cura para concretos alumina-magnésia, contendo alumina hidratável (6 %-p), MgO < 45 µm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).

O concreto desenvolvido contendo espinélio pré-formado (EPF) apresentou desempenho bastante superior ao concreto comercial (EPF C), como mostra a Figura 4.14. A resistência mecânica do concreto EPF foi maior do que o mínimo requisitado para moldagem adequada, diferentemente do concreto comercial, de baixa resistência mecânica e, conseqüentemente, com problemas de desmoldagem. Estes concretos não apresentaram queda de resistência mecânica com o tempo de cura, uma vez que não possuem magnésia em sua composição.

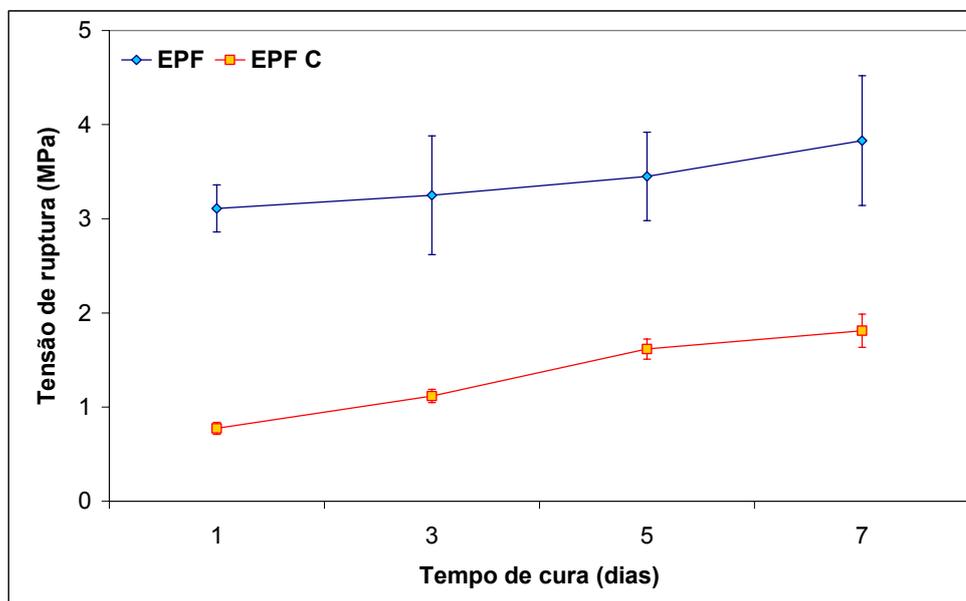


Figura 4.14 - Resistência mecânica a verde dos concretos contendo espinélio pré-formado.

A comparação entre o concreto espinelizado *in-situ* (ALU-MAG F) e o concreto contendo espinélio pré-formado (EPF) indicou vantagens para a formulação contendo óxido de magnésio (Figura 4.15). Sendo assim, ficou evidente que a adição de magnésia nem sempre é prejudicial ao concreto. Ao contrário, caso sua hidratação seja controlada, o que se observa é um ganho de resistência mecânica, associado ao preenchimento de poros devido à formação de brucita.

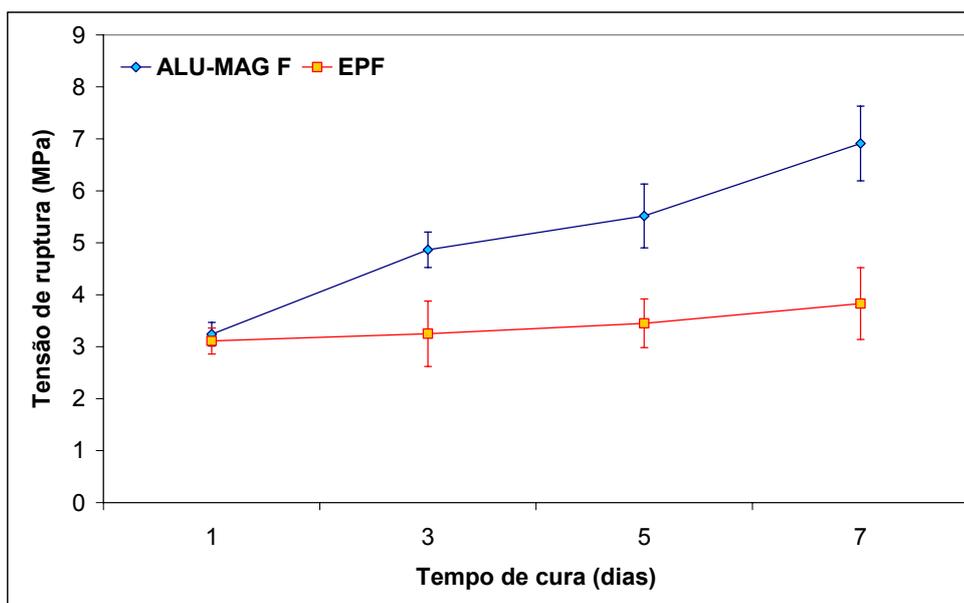


Figura 4.15 - Resistência mecânica a verde de concretos contendo magnésia (ALU-MAG F) e com espinélio pré-formado (EPF).

A substituição de aluminas tabulares (AT) por magnésias eletrofundidas (ME) ocasionou apenas uma pequena queda na resistência mecânica a verde (Figura 4.16). Um aspecto relevante foi o módulo de ruptura crescente para o concreto magnesiano, indicando ausência de problemas associados à hidratação e a possibilidade de produção de concretos com elevado teor de MgO. Este resultado foi obtido devido à adição de magnésias eletrofundidas, que apresentam baixa área superficial e, portanto, pequena tendência à hidratação.

4.3 Resistência à hidratação da magnésia

Considerando-se que o vapor de água pode levar a destruição de concretos contendo magnésia, devido à sua hidratação, a análise do perfil de secagem auxilia na identificação do pico de decomposição de brucita (hidróxido de magnésio), dando indícios sobre o grau de hidratação dos concretos.

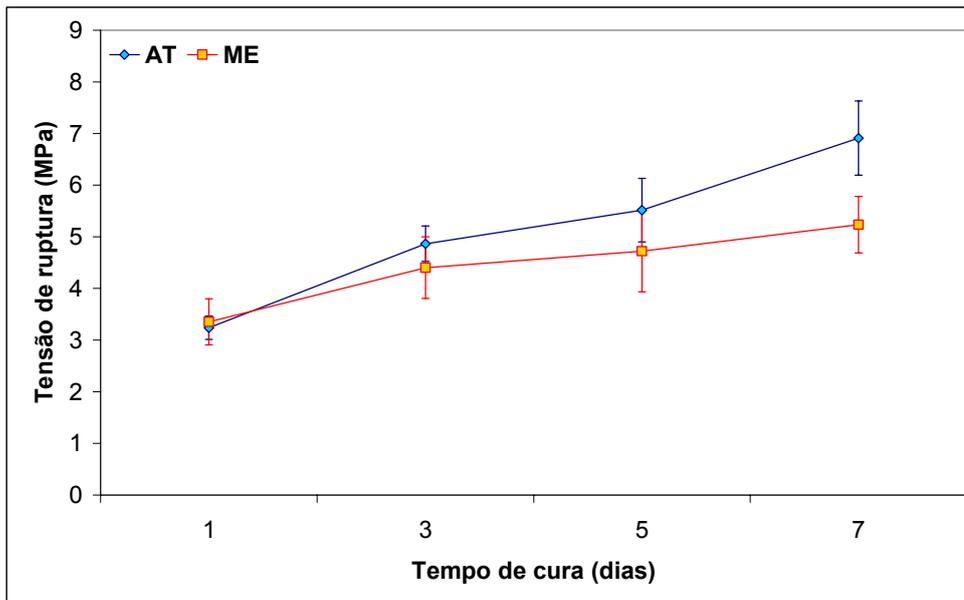


Figura 4.16 - Resistência mecânica em função do tempo de cura para concretos espinalizados *in-situ*, contendo aluminas tabulares (AT) ou magnésias eletrofundidas (ME) como agregados.

Na Figura 4.17 o perfil de secagem dos concretos ALU-MAG V, ALU-MAG F (moldado por vibração - vf - e por auto-escoabilidade - ff) e ALU-MAG C pode ser observado. O primeiro pico encontrado envolve a evaporação (saída de água livre). O concreto comercial ALU-MAG C apresentou este pico em menor temperatura e em maior intensidade, o que indica maior velocidade de secagem. A facilidade de retirada de água livre neste concreto pode ser atribuída a dois aspectos: 1) maior porosidade do concreto, devido a um pior empacotamento de partículas e elevado consumo de água, 2) adição de fibras poliméricas, não utilizadas nos concretos alumina-magnésia desenvolvidos. Neste primeiro estágio, o concreto que apresentou maior dificuldade de retirada de água livre foi o ALU-MAG F moldado sob vibração (vf), devido à sua baixa porosidade associada a uma quantidade elevada de finos, o que pode resultar em baixa permeabilidade. O segundo pico analisado se relaciona a liberação de vapor de água. Novamente o melhor resultado obtido envolveu o concreto comercial, enquanto que o concreto ALU-MAG F vf apresentou o maior pico de ebulição. O terceiro pico obtido se refere à decomposição dos hidratos (do

cimento e da magnésia). Em consequência da saída de água livre mais demorada e do maior pico relativo à ebulição da água, o concreto ALU-MAG F vf apresentou o maior pico de decomposição, o que pode indicar maior hidratação da magnésia. Os concretos ALU-MAG V e ALU-MAG F ff encontraram-se em uma situação intermediária: para o primeiro a menor decomposição de brucita é associada a menor quantidade de finos na matriz, enquanto para o segundo se relaciona a maior porosidade devido a um maior consumo de água.

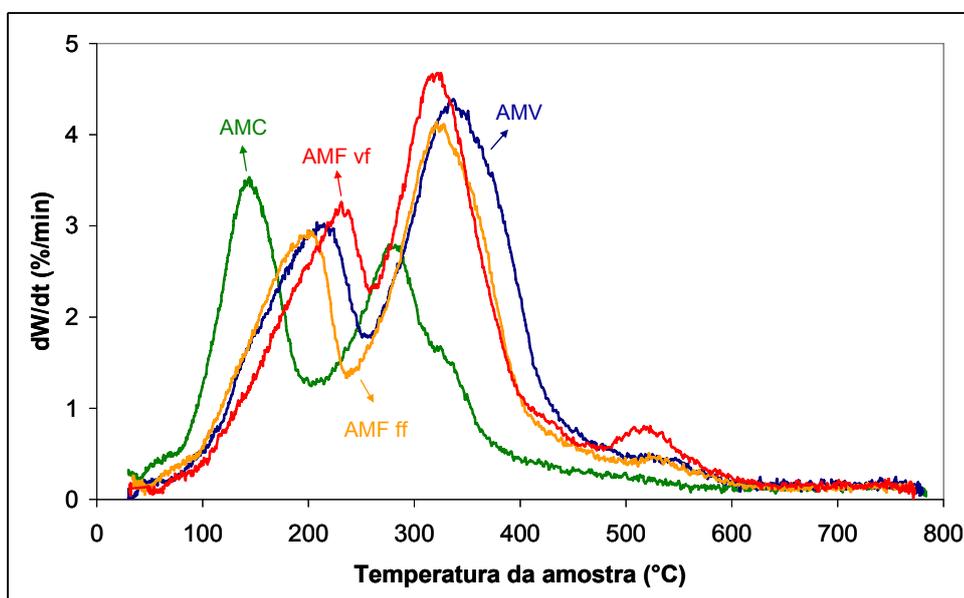


Figura 4.17 - Perfil de secagem dos concretos ALU-MAG V (AMV), ALU-MAG F (AMF, vibrado - vf - e auto-escoante - ff) e ALU-MAG C (AMC).

Visando-se confirmar se o último pico obtido realmente se relacionava com a decomposição de brucita, uma composição alumina-cimento (ALU-CAC) foi preparada, por meio da substituição da magnésia do concreto ALU-MAG F vf pela alumina tabular < 45 μm . Em seguida, o ensaio de secagem deste material foi realizado e o resultado indicou um menor pico de decomposição (Figura 4.18), comprovando a hidratação da magnésia para o concreto ALU-MAG F vf.

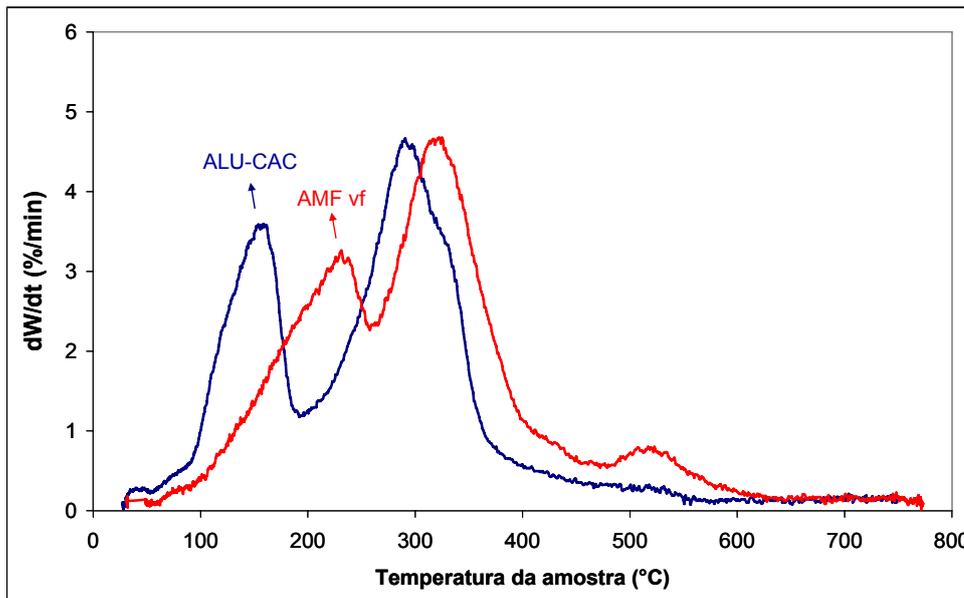


Figura 4.18 - Perfil de secagem para o concreto alumina-cimento sem magnésia (ALU-CAC) e para o concreto alumina-cimento contendo magnésia (ALU-MAG F vf).

O ensaio de autoclave dos concretos ALU-MAG V, ALU-MAG F (vf) e ALU-MAG C também gerou informações relevantes. O concreto comercial não teve nenhum problema de trincamento após 3 horas de ensaio, enquanto que os concretos ALU-MAG V e ALU-MAG F vf apresentaram danos após a autoclave, como mostra a Figura 4.19.

Dentre os mecanismos de controle da hidratação da magnésia, destacam-se a passivação (inibição total da hidratação por meio de controle químico) e o aumento de resistência mecânica do concreto (uma vez que o dano somente ocorre quando a tensão gerada pelo crescimento de cristais de brucita é superior à tensão de ruptura do material). Considerando-se este segundo aspecto, um novo ensaio de autoclave foi realizado, utilizando-se as condições normais de cura do concreto: cura por 1 dia a 50°C ao invés de cura por 1 dia a 8°C (ensaio usual). Para esta nova condição, o resultado da autoclave foi bastante distinto e os concretos não apresentaram trincamento após o ensaio. A Figura 4.20 ilustra tal situação para o concreto ALU-MAG V. Sendo assim, apesar dos concretos desenvolvidos hidratarem, a hidratação da

magnésia não causou maiores problemas, uma vez que não afetou a integridade do material nas suas condições normais de processamento. De modo distinto, a hidratação passou a ser analisada como algo positivo para o concreto, pois ao invés de resultar no seu trincamento, levou à redução de sua porosidade e a um melhor desempenho mecânico.

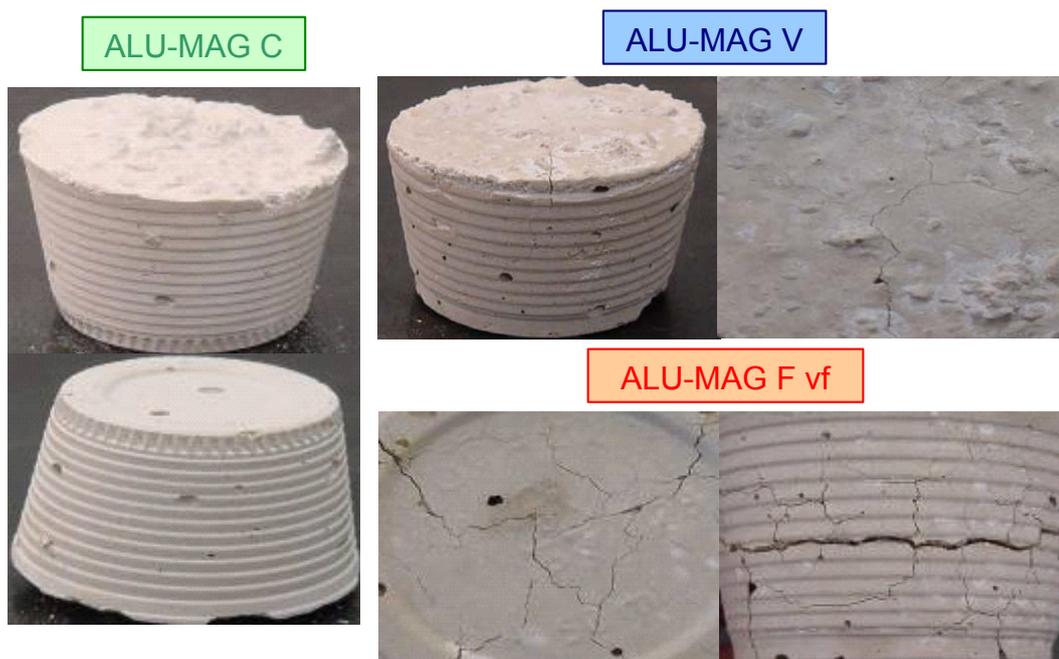


Figura 4.19 - Aspecto dos corpos de prova após o ensaio de autoclave para os concretos ALU-MAG C, ALU-MAG V e ALU-MAG F vf.

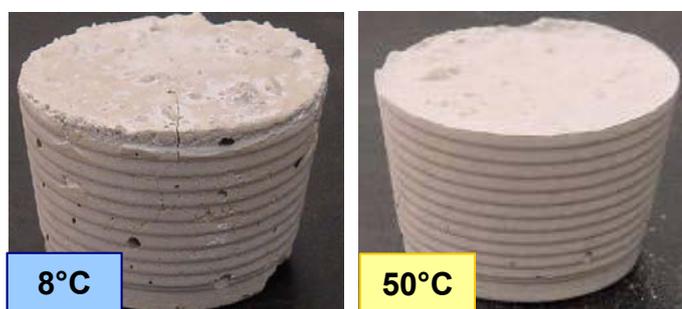


Figura 4.20 - Aspecto do concreto ALU-MAG V após o ensaio de autoclave para distintas condições de cura, a 8°C (trincamento) e a 50°C (elevada resistência mecânica).

Outro parâmetro que afetou a hidratação da magnésia foi o teor de cimento de aluminato de cálcio. Como pode ser verificado na Figura 4.21, quanto menor o teor de cimento, maior a velocidade de saída de água, menor o pico de ebulição e de decomposição. Como consequência menor é o pico de decomposição de brucita, o que indica um efeito do CAC na hidratação da magnésia. Dois aspectos principais estão associados a este fenômeno: 1) a hidratação do cimento aumenta o pH do sistema e, então, a força motriz para a hidratação da magnésia e 2) devido à baixa permeabilidade, a água é liberada em temperatura mais elevada e a pressão de vapor é superior para o concreto contendo 6%-p de cimento, quando comparado ao contendo 2%-p.

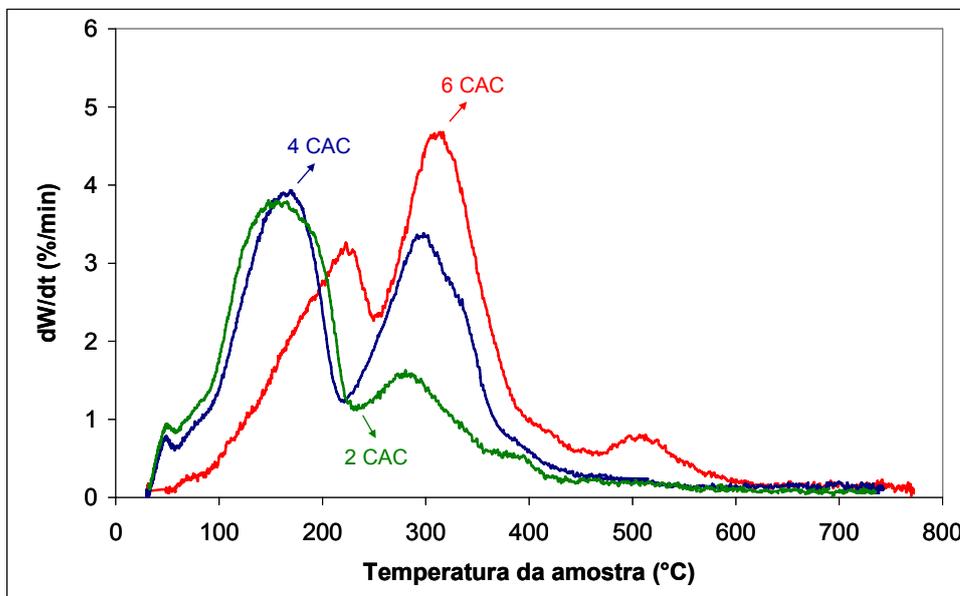


Figura 4.21 - Perfil de secagem para o concreto ALU-MAG F contendo 6, 4 e 2%-p de cimento de aluminato de cálcio.

A substituição de cimento de aluminato de cálcio por alumina hidratável resultou na redução do pico de hidratação da magnésia (Figura 4.22). Este efeito está associado a menor alteração de pH ocasionada pela adição de alumina hidratável, implicando em menor quantidade de hidroxilas disponível para a formação de brucita.

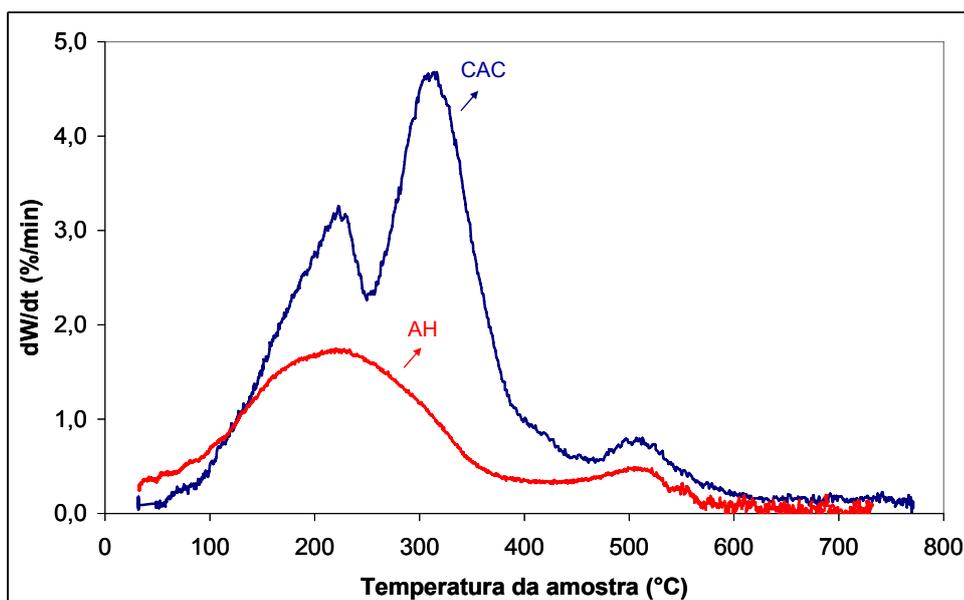


Figura 4.22 - Perfil de secagem para o concreto ALU-MAG F contendo cimento de aluminato de cálcio (CAC) ou alumina hidratável (AH).

A adição conjunta de CAC com AH (2 %-p AH + 4 %-p CAC - 2A4C, 3 %-p AH + 3 %-p CAC - 3A3C e 4 %-p AH + 2 %-p CAC - 4A2C) resultou na redução do pico relativo à decomposição de brucita, quando comparada ao uso isolado dos ligantes (6 %-p CAC - 6C e 6 %-p AH - 6A). A Figura 4.23 ilustra este efeito, indicando a possibilidade de controle da hidratação do MgO por meio da mistura entre os dois ligantes.

Por afetar menos o pH do sistema, uma alternativa adicional para o controle da hidratação é a adição de um cimento contendo um menor teor de CaO (C80 - 80 %-p Al_2O_3 e 20 %-p CaO). Como indicado na Figura 4.24, o concreto contendo o CAC com 80 %-p de alumina resultou em uma maior velocidade de saída de água, em decorrência da sua maior permeabilidade (maior teor de água). Adicionalmente, o pico de decomposição de hidróxido de magnésio não foi observado, de modo distinto ao do concreto ligado pelo CAC C70 (70 %-p Al_2O_3 e 30 %-p CaO).

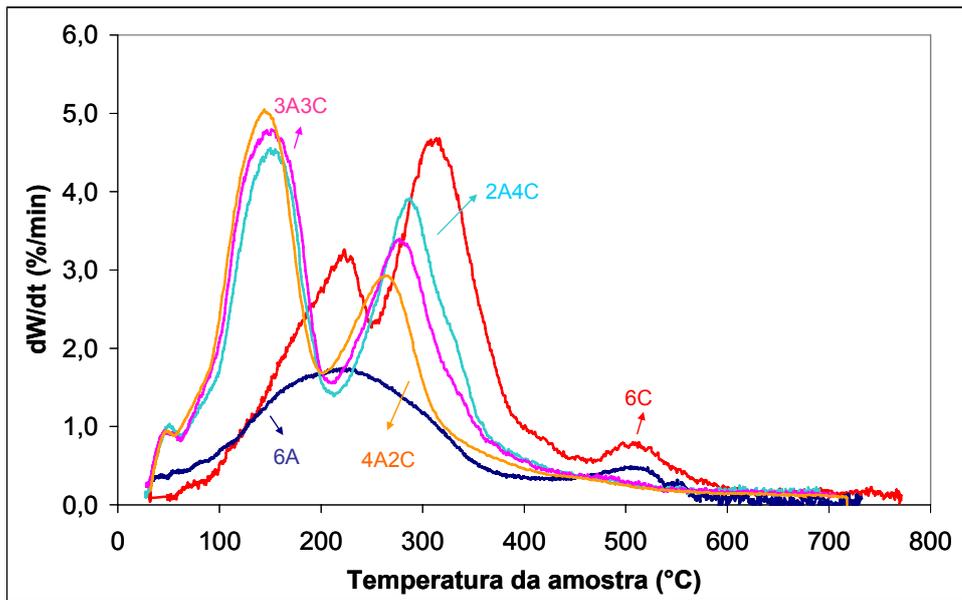


Figura 4.23 - Perfil de secagem para os concretos contendo proporções distintas de cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH) - 2 %-p AH + 4 %-p CAC - 2A4C, 3 %-p AH + 3 %-p CAC - 3A3C, 4 %-p AH + 2 %-p CAC - 4A2C, 6 %-p CAC - 6C e 6 %-p AH - 6A.

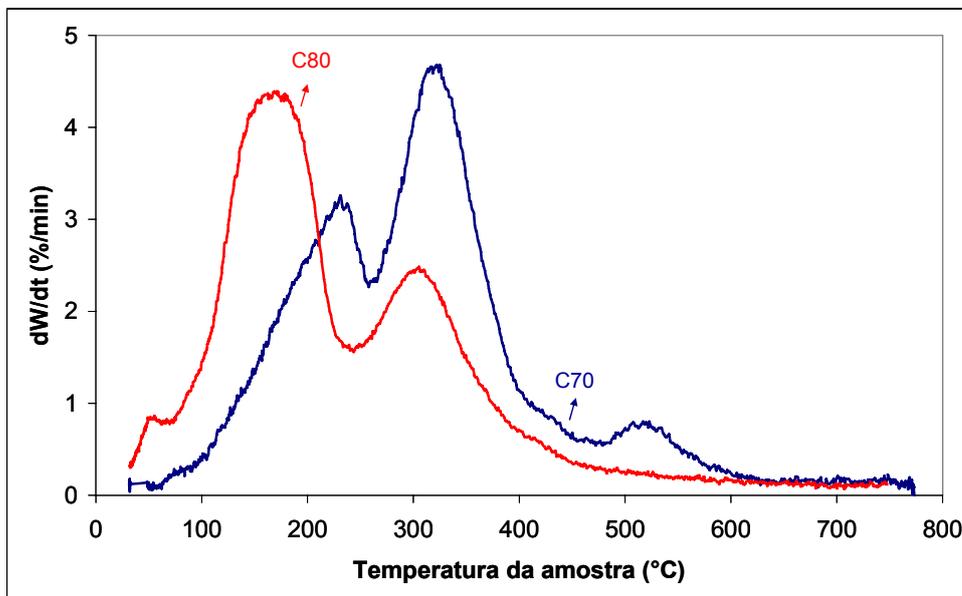


Figura 4.24 - Perfil de secagem para os concretos contendo fontes distintas de cimento de aluminato de cálcio (70 ou 80 %-p alumina).

A fonte de magnésia também afetou significativamente a velocidade de hidratação. A Figura 4.25 ilustra seu efeito. Para o sínter mais grosseiro (M95 < 100 μm) o pico de decomposição de brucita foi baixo por dois motivos: elevada permeabilidade (menor teor de finos e maior consumo de água), o que resultou em maior velocidade na saída de água, e também devido à sua baixa área superficial. Para o sínter mais fino (M98 < 5 μm), a situação foi inversa: sua maior reatividade e menor permeabilidade resultaram em maior hidratação, indicada pela maior taxa de formação de brucita. Um aspecto adicional para este sínter se relaciona à sua maior pureza, o que indica uma maior quantidade de magnésia para reagir com a água. O sínter M95 < 45 μm apresentou uma característica intermediária, por ser um pouco mais reativo que o M95 < 100 μm e menos reativo do que o M98 < 5 μm .

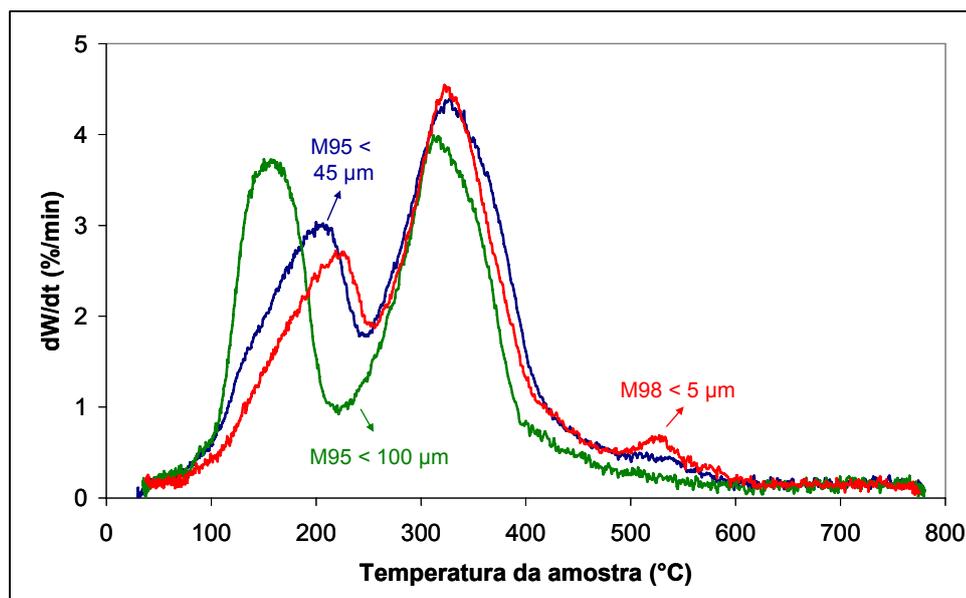


Figura 4.25 - Perfil de secagem para os concretos contendo fontes distintas de magnésia.

Após a autoclave destes concretos (Figura 4.26), o concreto contendo o sínter mais grosseiro (M95 < 100 μm) e o concreto contendo o sínter mais fino (M98 < 5 μm) não apresentaram problemas de trincamento, diferentemente do que foi observado para o M95 < 45 μm . Para o sínter mais grosseiro este fato

está associado a sua baixa reatividade (baixa área superficial). Para o síter mais fino, apesar de sua maior hidratação (maior decomposição de brucita), não houveram danos no concreto devido à capacidade de sua estrutura acomodar a hidratação para partículas finas.

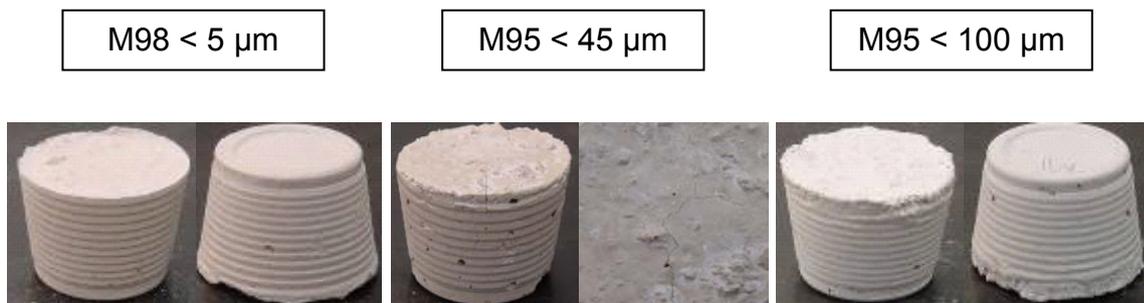


Figura 4.26 - Aspecto do concreto ALU-MAG V após o ensaio de autoclave para distintas fontes de magnésia.

De modo semelhante ao observado na análise de resistência mecânica em função do tempo de cura (seção 4.2), a variação do teor de microsilica também influenciou o pico de decomposição de brucita, para os três sistemas estudados: concretos contendo CAC e fontes de magnésia distintas (M95 < 45 μm e M95 < 100 μm) - Figuras 4.27 e 4.28 - e o concreto ligado por alumina hidratável, contendo o síter de MgO fino (M95 < 45 μm) - Figura 4.29. No primeiro caso estudo (síter fino e CAC), percebeu-se um maior pico de hidróxido de MgO para o concreto sem microsilica. Entretanto, o concreto contendo 1 %-p de microsilica também apresentou este pico, com uma intensidade um pouco menor, indicando que este pico não pode ser associado diretamente à quantidade de brucita formada (grau de hidratação), mas sim à dificuldade de decomposição desta fase, em decorrência de aspectos físicos, como a permeabilidade do material. Para o síter mais grosseiro (M95 < 100 μm), o pico do hidróxido de magnésio somente foi identificado para o concreto sem microsilica, devido à cinética de reação mais lenta desta fonte de magnésia. Quanto ao concreto contendo alumina hidratável, destaca-se

novamente a composição sem microsilica, com um pico de decomposição de brucita mais acentuado.

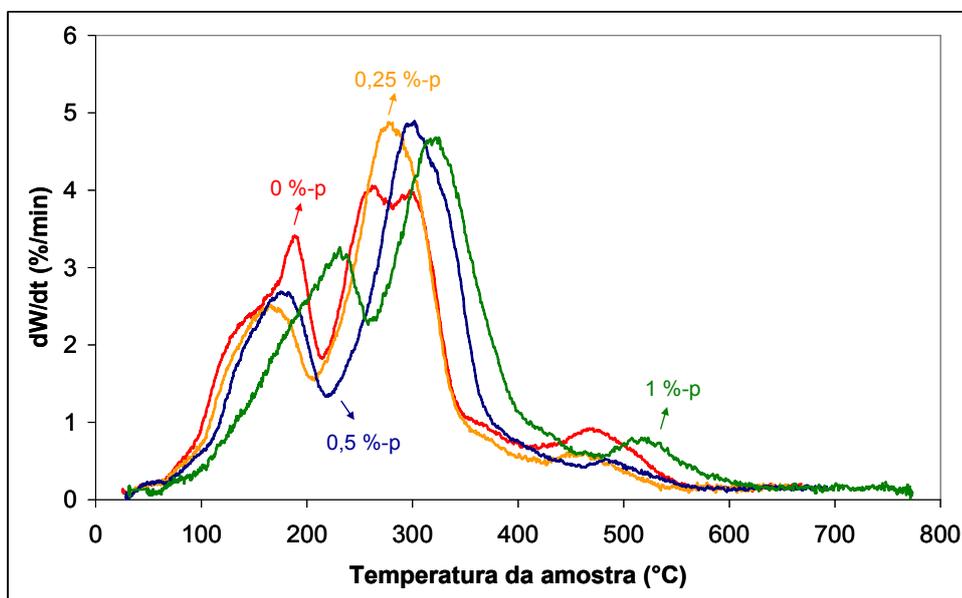


Figura 4.27 - Perfil de secagem para os concretos contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 45 μ m (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).

A presença de um elevado teor de magnésias eletrofundidas (ME) em substituição as aluminas tabulares (AT) não ocasionou um pico muito pronunciado de formação de brucita (Figura 4.30), destacando mais uma vez que o pico de decomposição de brucita não pode ser relacionado diretamente ao teor de fase formada, mas sim à sua taxa de decomposição.

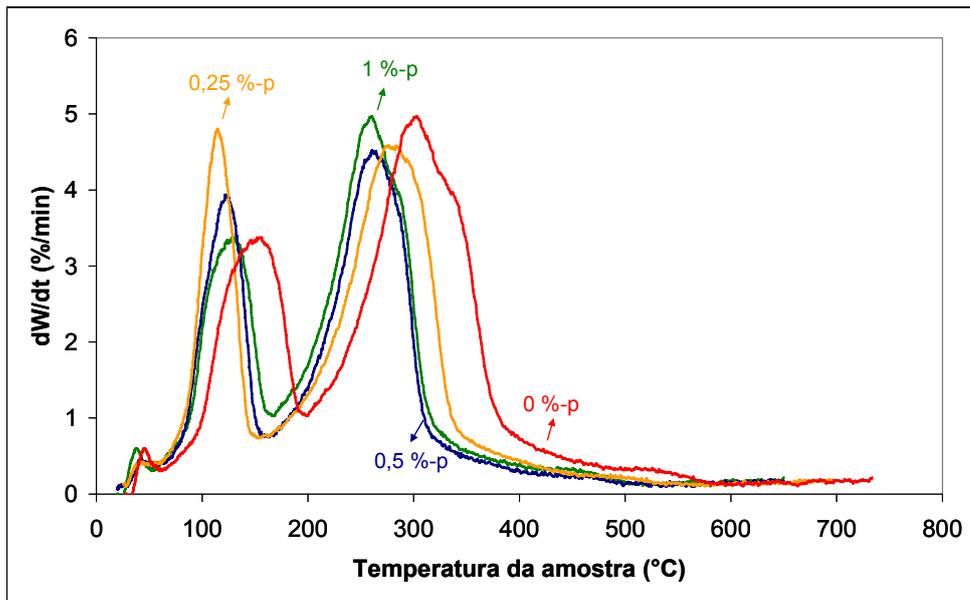


Figura 4.28 - Perfil de secagem para os concretos contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 100 μ m (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).

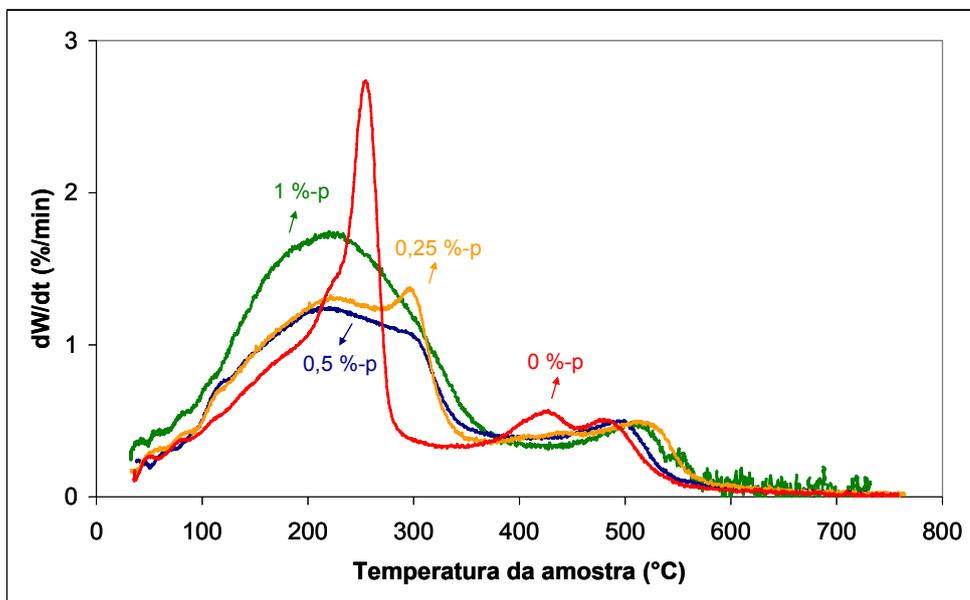


Figura 4.29 - Perfil de secagem para os concretos contendo alumina hidratável (6 %-p), MgO < 45 μ m (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).

Para finalizar esta seção, é válido ressaltar que a produção bem sucedida de concretos magnesianos é dependente da formulação dos materiais, do correto empacotamento e da dispersão de partículas. Neste estudo, ficou evidente que as condições de processamento (cura e secagem) também influenciam a hidratação da magnésia. Deste modo, com o aumento de resistência mecânica promovido nas composições desenvolvidas e pelas condições de processamento utilizadas, foi possível progredir para as análises em temperaturas intermediárias (350-1000°C) e elevadas (1150-1500°C) sem a geração de danos decorrentes da hidratação descontrolada da magnésia.

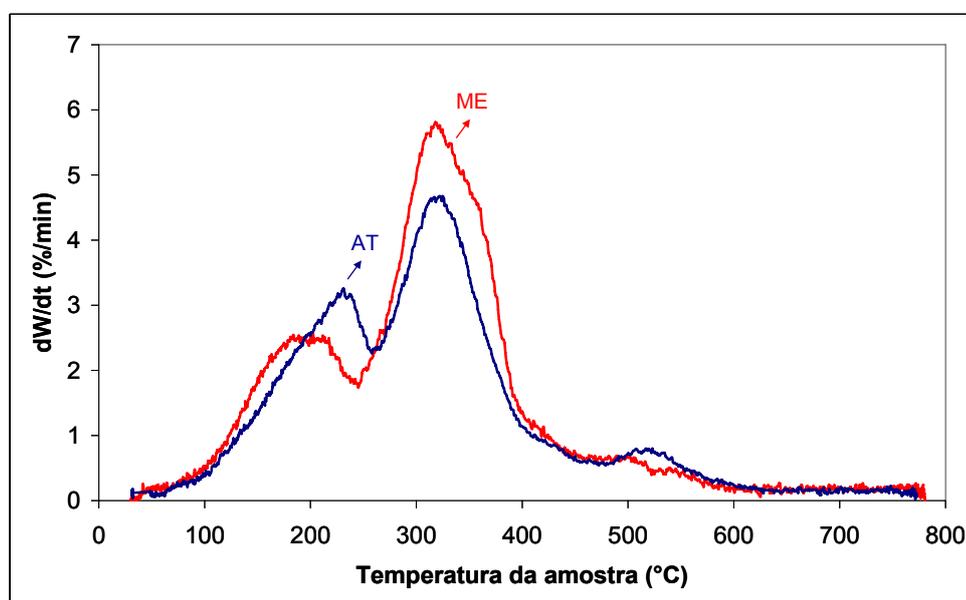


Figura 4.30 - Perfil de secagem para concretos espinelizados *in-situ*, contendo aluminas tabulares (AT) ou magnésias eletrofundidas (ME) como agregados.

4.4 Resistência mecânica em temperaturas intermediárias

A análise da resistência mecânica em temperaturas entre 350-1000°C é de importância fundamental para os revestimentos de painéis de siderurgia, já que o primeiro aquecimento do material ocorre durante a aplicação. Esta avaliação é imprescindível, pois baixos valores de resistência mecânica neste intervalo de temperatura podem resultar em danos, caso o material não suporte

as tensões termo-mecânicas oriundas do aquecimento. Um exemplo desta situação é ilustrado na Figura 4.31, em uma sede de válvula composta por concreto alumina-magnésia, que apresentou trincas após o primeiro aquecimento em uma panela de siderurgia.



Figura 4.31 - Trincamentos em uma sede de válvula de concreto alumina-magnésia, após a primeira queima em uma panela de siderurgia.

Os concretos alumina-magnésia elaborados (ALU-MAG V e ALU-MAG F) apresentaram excelente desempenho na faixa de temperatura analisada, quando comparados ao concreto comercial, o ALU-MAG C (Figura 4.32), indicando a maior capacidade dos materiais desenvolvidos em suportar tensões termo-mecânicas durante os ciclos de aquecimento e resfriamento das panelas. Devido a estes resultados, não houve a necessidade de incorporação de agentes capazes de aumentar a resistência mecânica em temperaturas intermediárias.

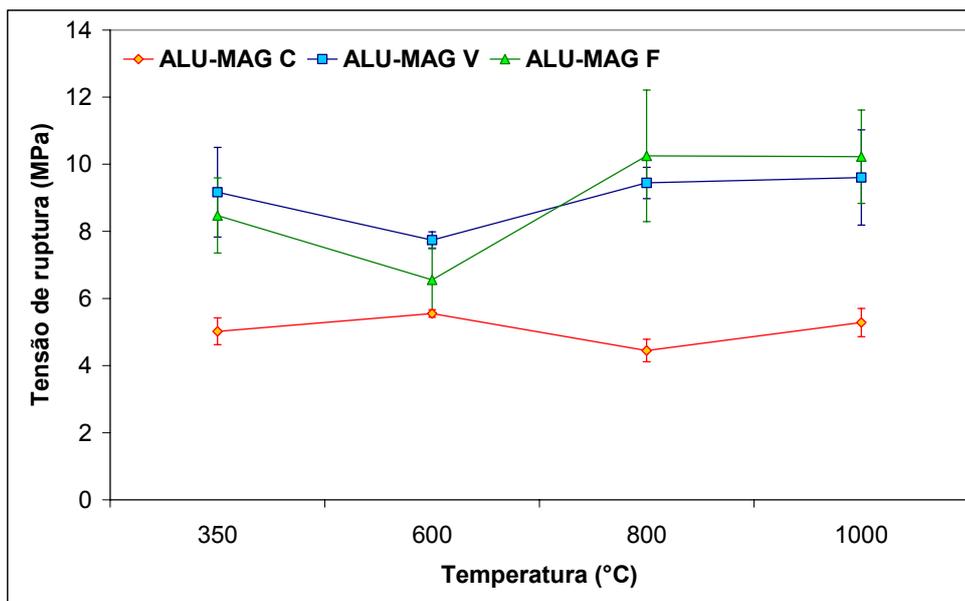


Figura 4.32 - Resistência mecânica em temperaturas intermediárias para os concretos alumina-magnésia ALU-MAG C, ALU-MAG V e ALU-MAG F.

Os concretos com menor teor de cimento de aluminato de cálcio (4 e 2%-p) também foram avaliados (Figura 4.33), e a queda de resistência mecânica devido ao menor efeito ligante com a redução de CAC foi perceptível. Porém, para os dois materiais contendo menores teores de CAC (4CAC e 2CAC) foi interessante notar o aumento de resistência mecânica de 800 para 1000°C, algo que pode estar associado à maior quantidade de alumina reativa presente nestas composições, decorrente da diminuição do teor de CAC.

O efeito da fonte de magnésia não foi estudado em todas as composições, visto que o comportamento seria muito semelhante ao do concreto ALU-MAG V. Foi realizado o ensaio de resistência mecânica apenas para o sínter M95 < 100 µm, devido ao interesse comercial desta fonte de magnésia. A Figura 4.34 apresenta o resultado do sínter mais grosseiro, com comportamento similar ao M95 < 45 µm, porém com desempenho inferior, associado ao pior empacotamento devido a menor quantidade de finos presentes na composição.

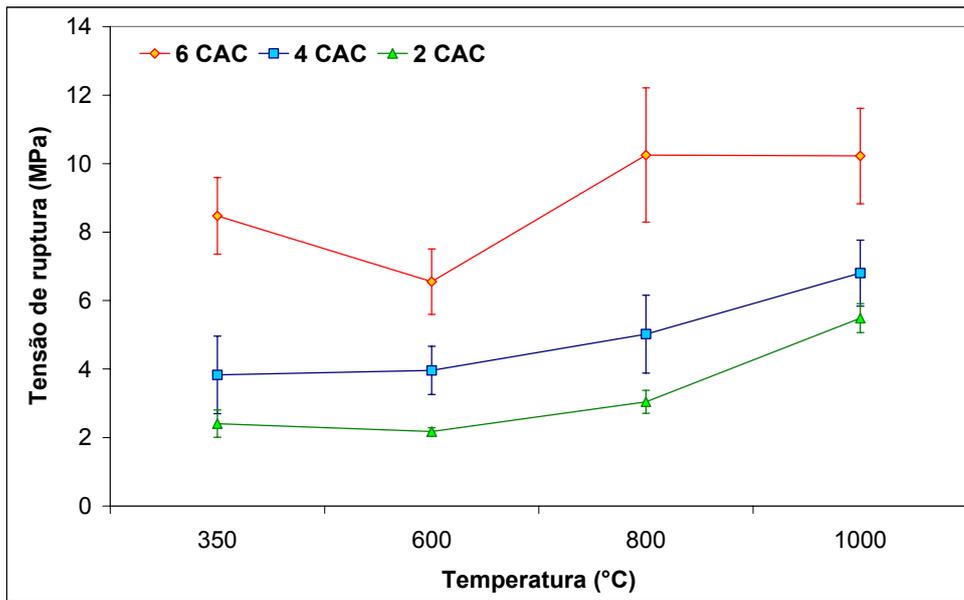


Figura 4.33 - Resistência mecânica em temperaturas intermediárias para os concretos alumina-magnésia contendo distintos teores de cimento de aluminato de cálcio.

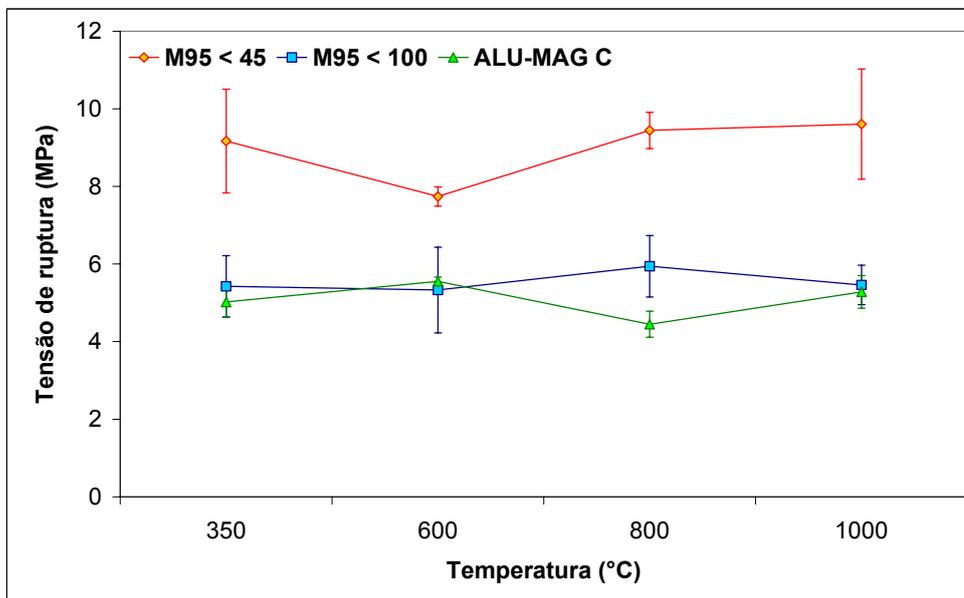


Figura 4.34 - Resistência mecânica em temperaturas intermediárias para os sínteres de magnésia M95 < 45 µm e M95 < 100 µm, baseados no concreto ALU-MAG V.

A alumina hidratável apresentou problemas de resistência mecânica nesta faixa de temperaturas intermediárias, especialmente próximo a 1000°C, devido às transformações de fases da alumina [39]. Como pode ser avaliado na Figura 4.35, o concreto ALU-MAG F contendo alumina hidratável (AH) teve queda de resistência mecânica a 1000°C. No entanto, este aspecto não preocupou, uma vez que os valores obtidos foram superiores ou iguais ao do concreto comercial ALU-MAG C.

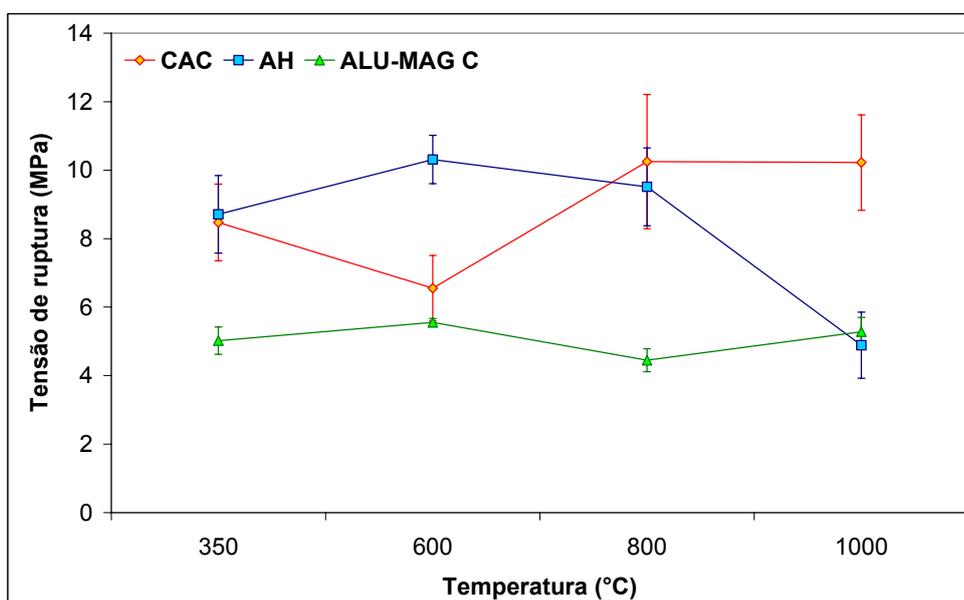


Figura 4.35 - Resistência mecânica em temperaturas intermediárias para os concretos alumina-magnésia ligados com cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH) para o ALU-MAG F, comparados com o concreto alumina-magnésia comercial, ALU-MAG C.

O uso conjunto de CAC e AH (2 %-p AH + 4 %-p CAC - 2A4C, 3 %-p AH + 3 %-p CAC - 3A3C e 4 %-p AH + 2 %-p CAC - 4A2C) piorou a resistência mecânica em temperaturas intermediárias, em comparação aos ligantes isolados (6 %-p CAC - 6C e 6 %-p AH - 6A), conforme indicado na Figura 4.36. Adicionalmente, o uso de um cimento de aluminato de cálcio com maior teor de alumina (C80) também deteriorou a resistência mecânica na faixa de temperatura analisada (Figura 4.37).

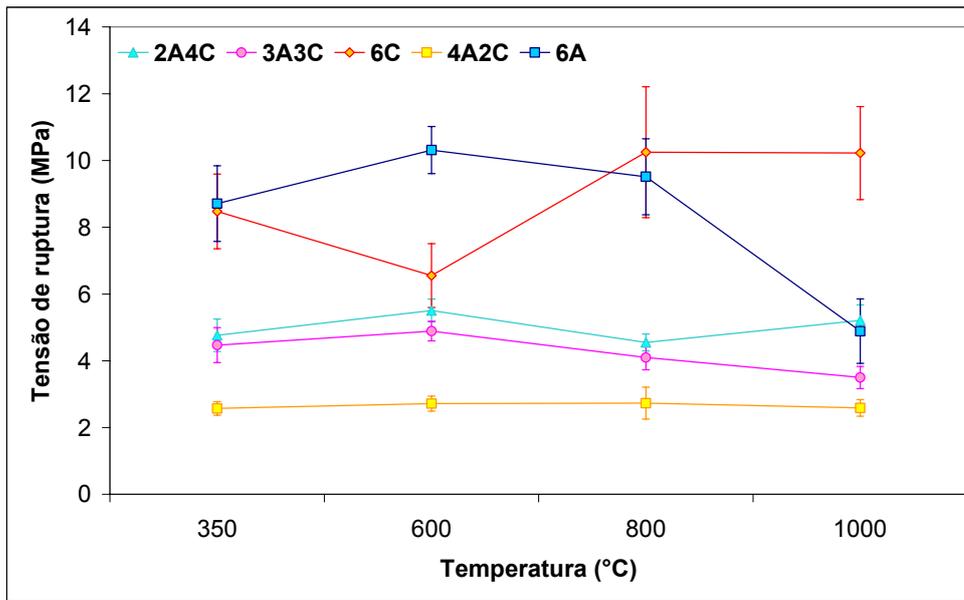


Figura 4.36 - Resistência mecânica em temperaturas intermediárias para os concretos alumina-magnésia contendo proporções distintas de cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH).

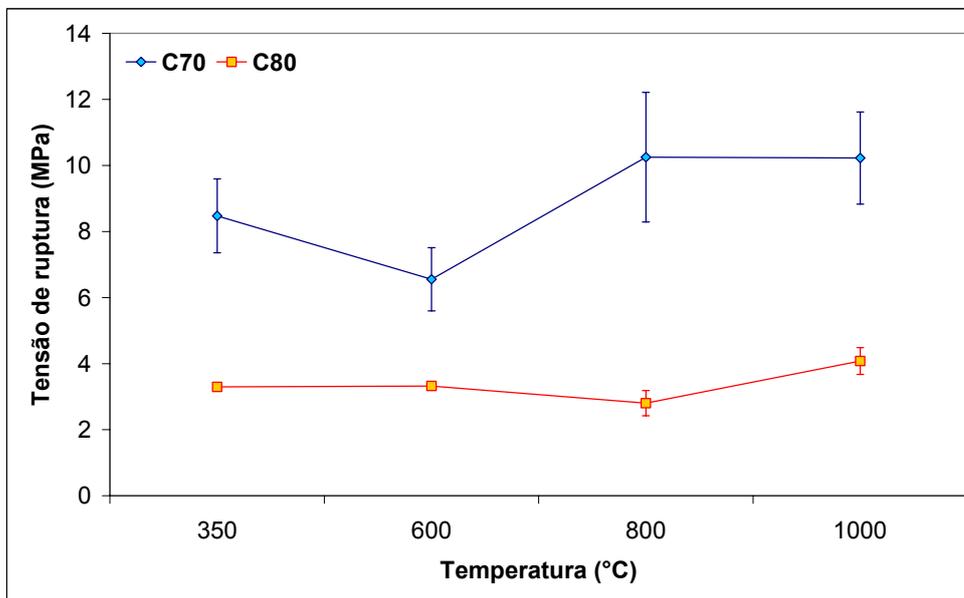


Figura 4.37 - Resistência mecânica em temperaturas intermediárias para os concretos alumina-magnésia contendo fontes distintas de cimento de aluminato de cálcio (70 ou 80 %-p alumina).

Paralelamente ao efeito do tipo de ligante, a redução do teor de microsilica é outro aspecto que prejudica o desempenho mecânico de concretos alumina-magnésia. Nos três sistemas analisados, concretos contendo CAC e fontes de magnésia distintas ($M95 < 45 \mu\text{m}$ e $M95 < 100 \mu\text{m}$) e o concreto ligado por alumina hidratável, contendo o sínter de MgO fino ($M95 < 45 \mu\text{m}$), o que se observou foi uma queda no módulo de ruptura com a diminuição do teor de microsilica (Figuras 4.38, 4.39 e 4.40).

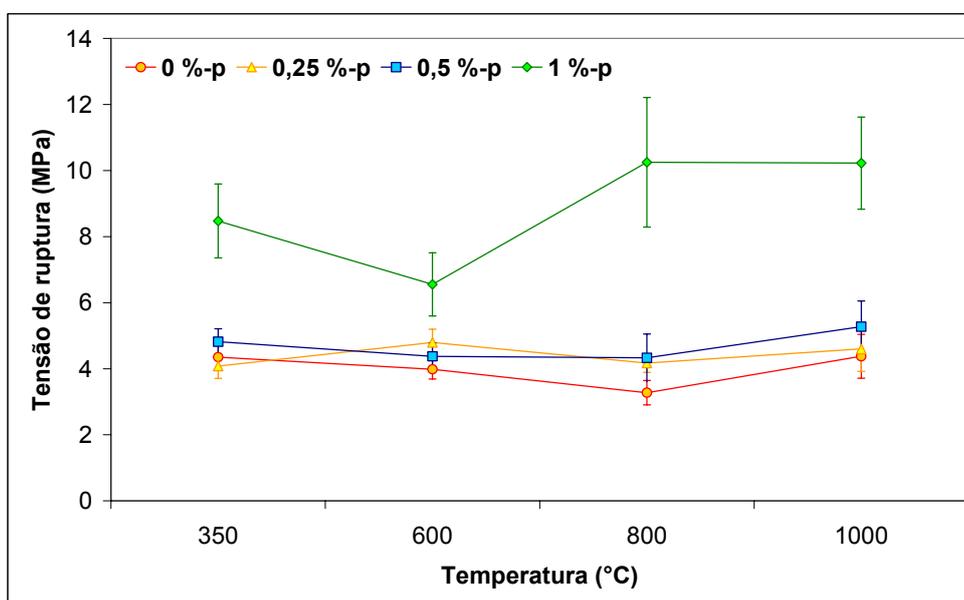


Figura 4.38 - Resistência mecânica em temperaturas intermediárias para os concretos alumina-magnésia contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), $\text{MgO} < 45 \mu\text{m}$ (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).

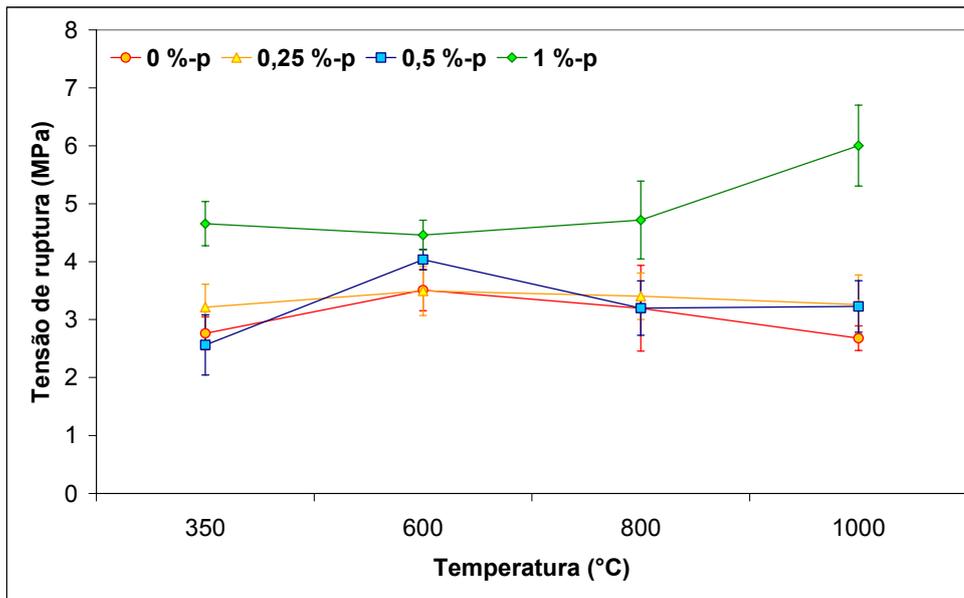


Figura 4.39 - Resistência mecânica em temperaturas intermediárias para os concretos alumina-magnésia contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 100 μ m (6 %-p) e teores de microssílica distintos (0-1 %-p).

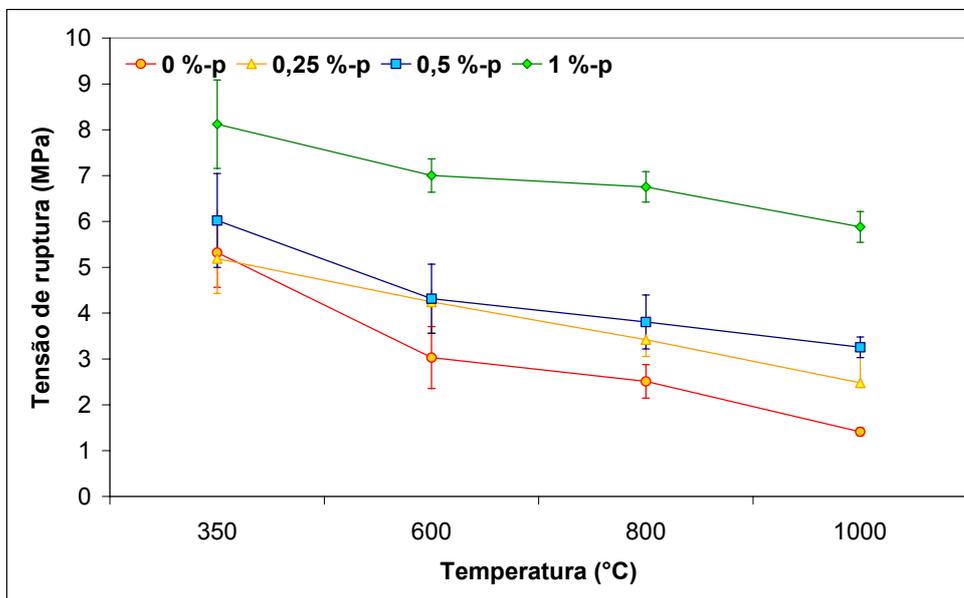


Figura 4.40 - Resistência mecânica em temperaturas intermediárias para os concretos alumina-magnésia contendo alumina hidratável (6 %-p), MgO < 45 μ m (6 %-p) e teores de microssílica distintos (0-1 %-p).

O concreto pré-espinelizado (EPF) mostrou resistência mecânica superior ao concreto contendo espinélio pré-formado comercial (EPF C), porém inferior aos concretos alumina-magnésia (ALU-MAG F e ALU-MAG C). Sendo assim, este é um ponto negativo da adição de espinélio pré-formado, já que resulta em menores resistências mecânicas até a temperatura de 1000°C, quando comparados aos concretos aluminosos com adição de magnésia. A Figura 4.41 indica a comparação de resistência mecânica em temperaturas intermediárias para concretos contendo espinélios pré-formados (EPF e EPF C) e concretos projetados para a espinelização *in-situ* (ALU-MAG F e ALU-MAG C).

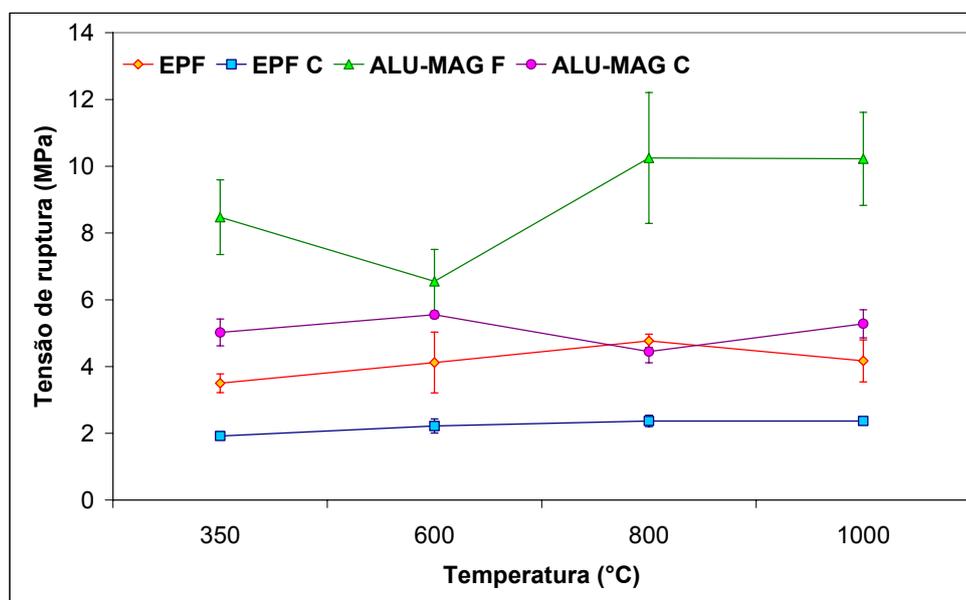


Figura 4.41 - Resistência mecânica em temperaturas intermediárias para concretos contendo espinélios pré-formados (EPF e EPF C) e concretos alumina-magnésia (ALU-MAG F e ALU-MAG C).

Adicionalmente, concretos aluminosos contendo magnésia (aluminas tabulares - AT) apresentaram melhor desempenho do que os concretos magnesianos contendo alumina (magnésias eletrofundidas - ME), como apresenta a Figura 4.42., possivelmente devido às diferenças no

empacotamento e na porosidade propiciadas por estes dois tipos de agregados.

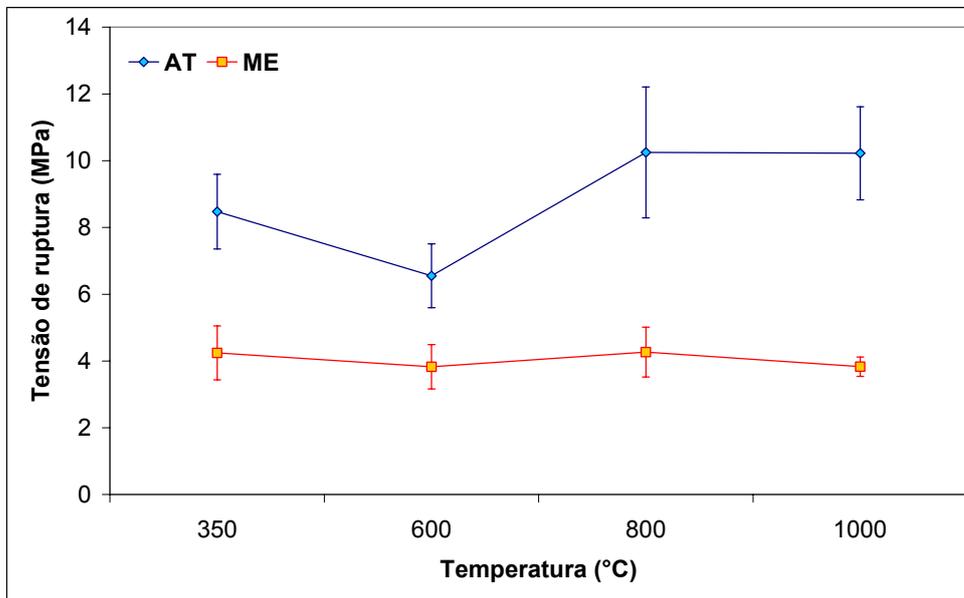


Figura 4.42 - Resistência mecânica em temperaturas intermediárias para para concretos espinelizados *in-situ*, contendo aluminas tabulares (AT) ou magnésias eletrofundidas (ME) como agregados.

4.5 Espinelização *in-situ*

4.5.1 Concretos alumina-magnésia

A Figura 4.43 ilustra a expansão térmica linear de concretos aluminosos contendo magnésia. Como se pode avaliar, estes materiais apresentaram como característica principal uma elevada expansão em temperaturas superiores a $\sim 1100^{\circ}\text{C}$, atribuída à formação de espinélio e CA_6 , reações de caráter expansivo. Adicionalmente, os concretos desenvolvidos (ALU-MAG V e ALU-MAG F) resultaram em expansão superior ao do concreto comercial (ALU-MAG C). Em virtude da falta de informações sobre os componentes utilizados no concreto comercial não foi possível identificar as causas associadas a esta diferença de expansão. Entretanto, diversos aspectos podem estar associados

a este resultado, como o teor de cimento ou de alumina hidratável, o tamanho de grão da magnésia e o teor de microssílica utilizado na composição comercial. Quanto aos concretos produzidos, percebeu-se uma maior expansão no concreto ALU-MAG F. O principal motivo que pode ter gerado este efeito é o maior teor de aluminas finas, indicando que o teor e o tipo de alumina utilizada podem afetar a espinelização e a formação de CA_6 .

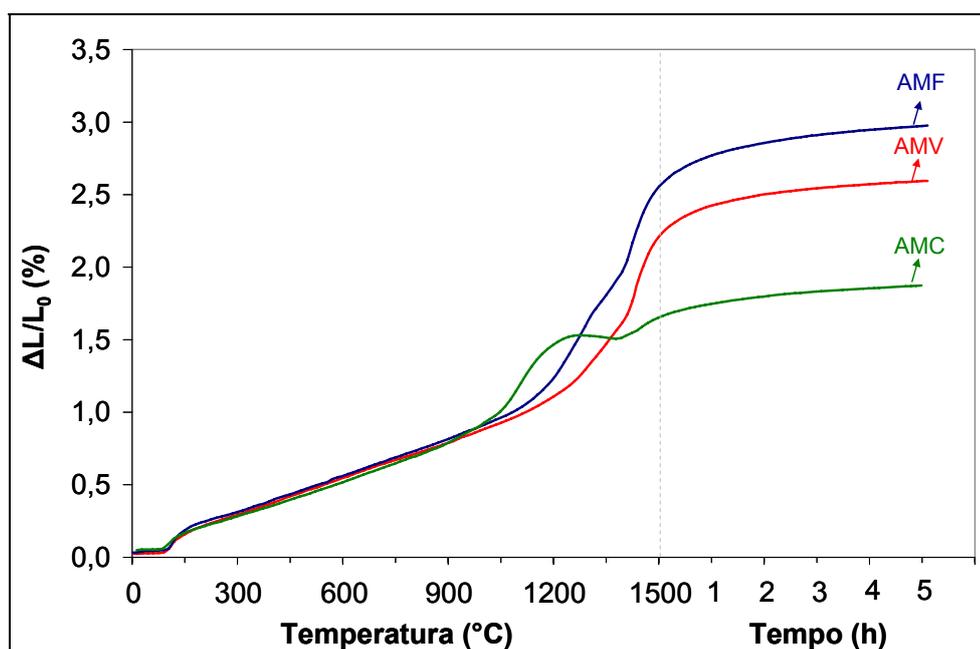


Figura 4.43 - Variação dimensional em função da temperatura e tempo para os concretos alumina-magnésia (ALU-MAG V, ALU-MAG F e ALU-MAG C).

Com relação à resistência mecânica (Figura 4.44), os concretos desenvolvidos mostraram desempenho superior. O melhor resultado final de resistência mecânica do concreto ALU-MAG F em conjunto à sua maior expansão, tornaram-no o concreto padrão para as análises subsequentes. Quanto à variação linear dimensional (VLD) é válido ressaltar o maior ΔVLD deste concreto de 1150 para 1300°C, podendo indicar uma formação mais rápida de espinélio. Adicionalmente, para os dois concretos elaborados, a inclinação da curva de VLD de 1300 para 1500°C é praticamente a mesma e superior à do concreto comercial, indicando possivelmente maior formação de

CA₆, devido a um teor de CAC mais elevado, ou um maior teor de microssílica, resultando em uma reação mais rápida. Este segundo aspecto está relacionado ao estudo de Ko e Lay [129] que indicam que concretos contendo microssílica apresentam maior expansão, devido ao crescimento de cristais aciculares de CA₆.

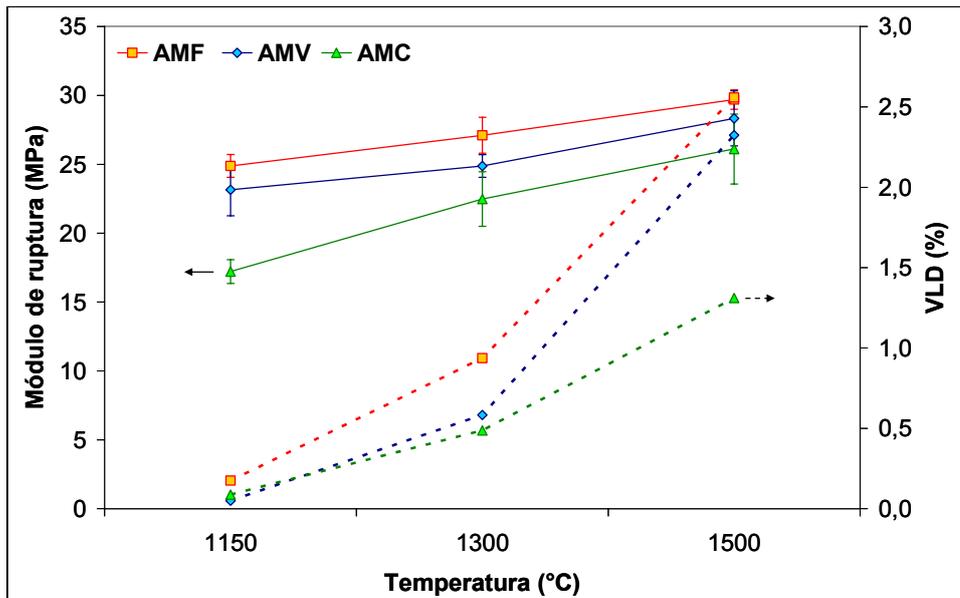


Figura 4.44 - Resistência mecânica e variação linear dimensional após queima em três temperaturas distintas (1150, 1300 e 1500°C) para os concretos alumina-magnésia (ALU-MAG V, ALU-MAG F e ALU-MAG C).

A porosidade aparente destes três concretos está indicada na Figura 4.45. Os concretos ALU-MAG V e ALU-MAG F apresentaram maior porosidade aparente final, em decorrência da maior expansão do sistema. Mesmo com menor porosidade, o concreto comercial não apresentou o melhor desempenho mecânico, visto que a tensão de ruptura é mais dependente do tamanho do defeito crítico do que da quantidade de defeitos.

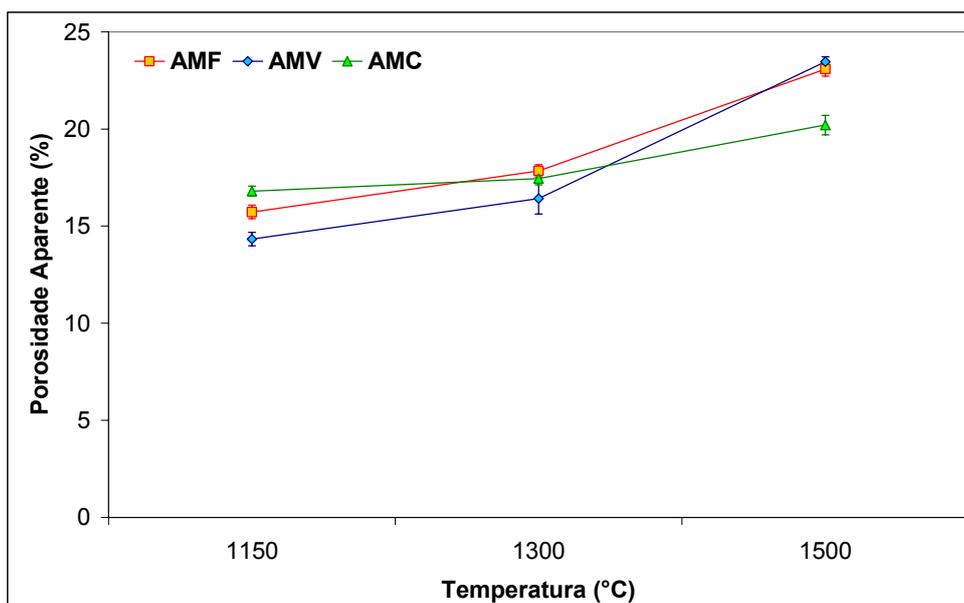


Figura 4.45 - Porosidade aparente após queima em três temperaturas distintas (1150, 1300 e 1500°C) para os concretos alumina-magnésia (ALU-MAG V, ALU-MAG F e ALU-MAG C).

A Figura 4.46 apresenta as microestruturas dos concretos ALU-MAG C e ALU-MAG F, após sinterização a 1500°C por 5 horas, indicando as fases finais que foram obtidas. Em ambos os concretos, a microestrutura se constituiu de alumina, espinélio formado *in-situ* e CA_6 . Entretanto, as principais diferenças notadas envolveram a formação de CA_6 . Para o concreto comercial, devido ao uso de aluminas eletrofundidas brancas, os cristais de CA_6 se apresentaram distribuídos de modo mais homogêneo ao redor dos grãos de aluminas. De modo distinto, para o concreto desenvolvido, a presença de aluminas tabulares resultou na formação de uma camada fina e descontínua de CA_6 , devido aos contornos de grãos e porosidades presentes neste tipo de agregado. Esta maior quantidade de defeitos e de contornos possibilitou uma maior difusão do Ca^{+2} , de modo análogo ao apresentado por Zhang e colaboradores durante a dissolução de alumina em escórias contendo CaO [128].

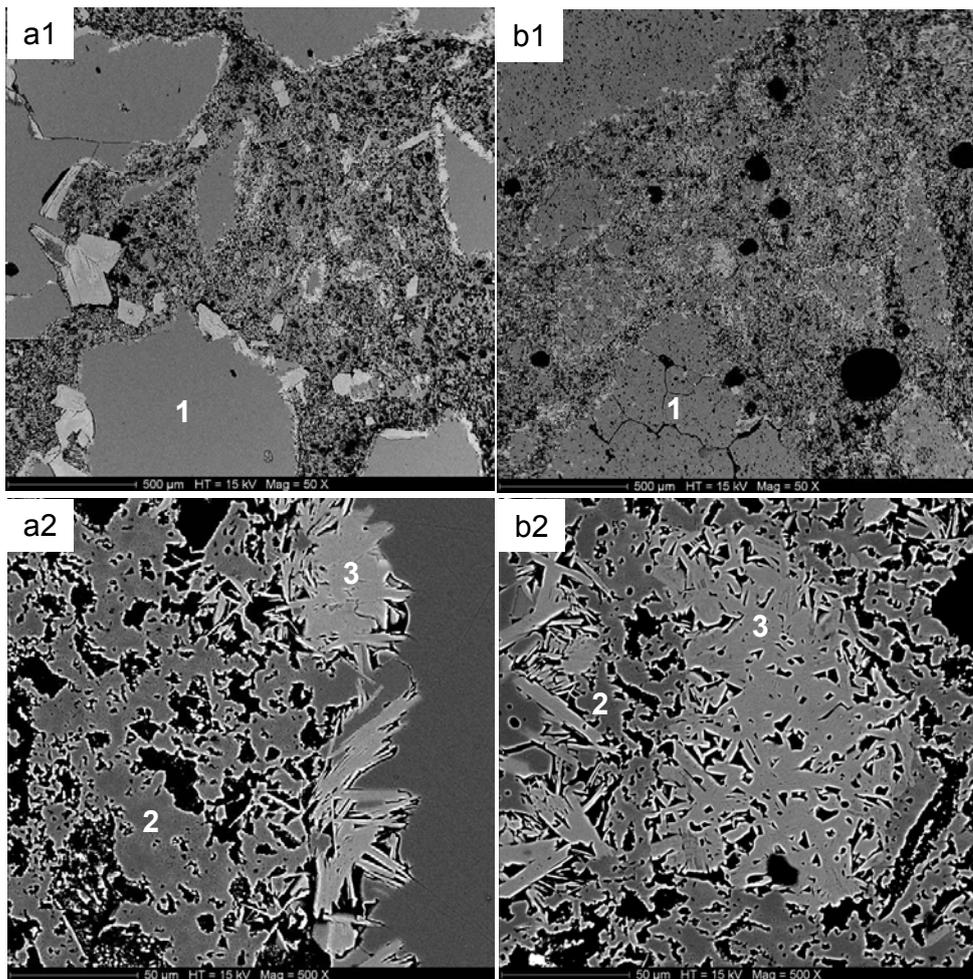


Figura 4.46 - Microestrutura obtida após queima a 1500°C por 5 horas: a1 e a2 para o concreto comercial (ALU-MAG C) e b1 e b2 para o concreto desenvolvido (ALU-MAG F) - (1) alumina, (2) espinélio e (3) CA_6 .

Com relação à resistência à fluência, o concreto comercial (AMC) apresentou uma menor deformação em comparação ao concreto desenvolvido (AMF), como apresenta a Figura 4.47. Para o concreto AMF, a principal razão para a elevada deformação observada é o alto teor de microssílica (1 %-p) e de cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), resultando na formação de fases de baixa refratariedade, como a guelenita ($Ca_2Al_2SiO_7$) e a anortita ($CaAl_2SiO_8$) [7]. Deste modo, aspectos como o teor de sílica, o teor de cimento ou o tipo de ligante utilizado (alumina hidratável) podem ser responsáveis pelo melhor desempenho na resistência a fluência do concreto comercial. Como será

observado nas seções posteriores (4.5.4, 4.5.5 e 4.5.7), estes parâmetros apresentaram influência relevante sob à resistência à fluência de concretos alumina-magnésia.

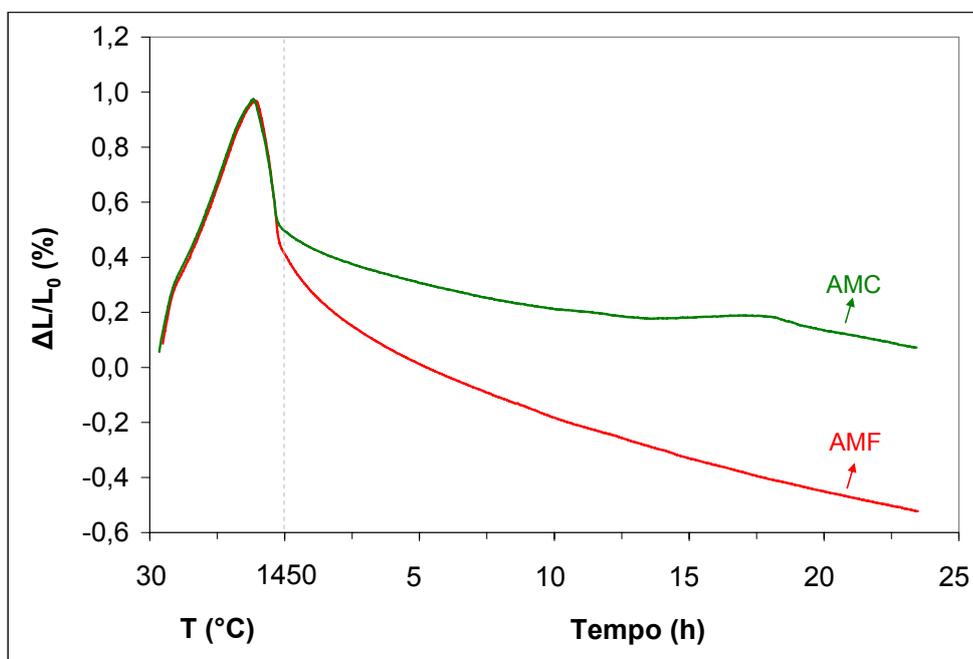


Figura 4.47 - Resistência à fluência (1450°C por 24 horas) para os concretos alumina-magnésia (ALU-MAG F e ALU-MAG C).

O concreto comercial apresentou ainda uma leve vantagem quanto à resistência ao choque térmico (Figura 4.48). Como pode ser observado pela queda percentual do módulo elástico (4.48 b), tal material indicou maior resistência à propagação de trincas, ou seja, seus mecanismos de tenacificação foram mais eficientes dos que os apresentados no concreto desenvolvido (AMF). Adicionalmente, o concreto comercial mostrou ainda uma maior rigidez (4.48 a). Devido à maior eficiência quanto à rigidez e à dificuldade de propagação de trincas, este material se mostrou mais adequado para aplicações em painéis de siderurgia. No entanto, uma vez que os teores de microsilica destas duas composições podem ser distintos, é necessário ressaltar que o desempenho inferior do concreto desenvolvido pode ser consequência da maior formação de fase vítrea, o que é prejudicial para o tipo

de ensaio de choque térmico na faixa de temperatura que foi realizado, como indicam os resultados de Chen e colaboradores [83].

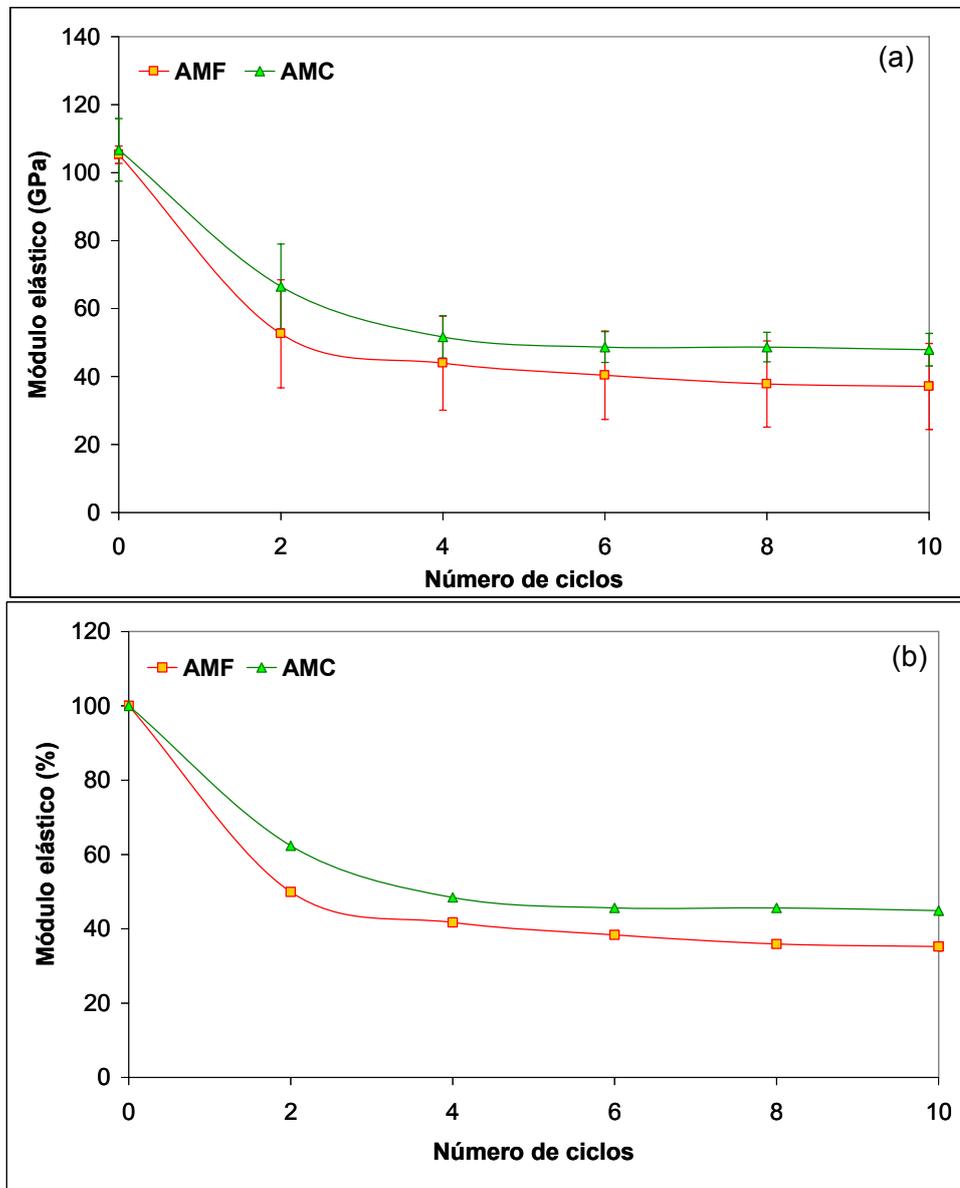


Figura 4.48 - Resistência ao choque térmico para os concretos alumina-magnésia (ALU-MAG F e ALU-MAG C), após sinterização a 1500°C: (a) valor absoluto e (b) valor percentual do módulo elástico (E) [137].

4.5.2 Concretos alumina-espínélio pré-formado

O concreto aluminoso pré-espínalizado desenvolvido mostrou-se novamente superior ao concreto comercial, com relação à resistência mecânica (Figura 4.49) e à porosidade aparente (Figura 4.50), após queima em temperaturas distintas. Quanto à VLD, uma pequena expansão para o concreto EPF e retração para o concreto EPF C foram detectadas, após queima a 1500°C. No entanto, em ambos os casos, os valores ficaram muito próximos de zero, indicando a elevada estabilidade estrutural deste tipo de material.

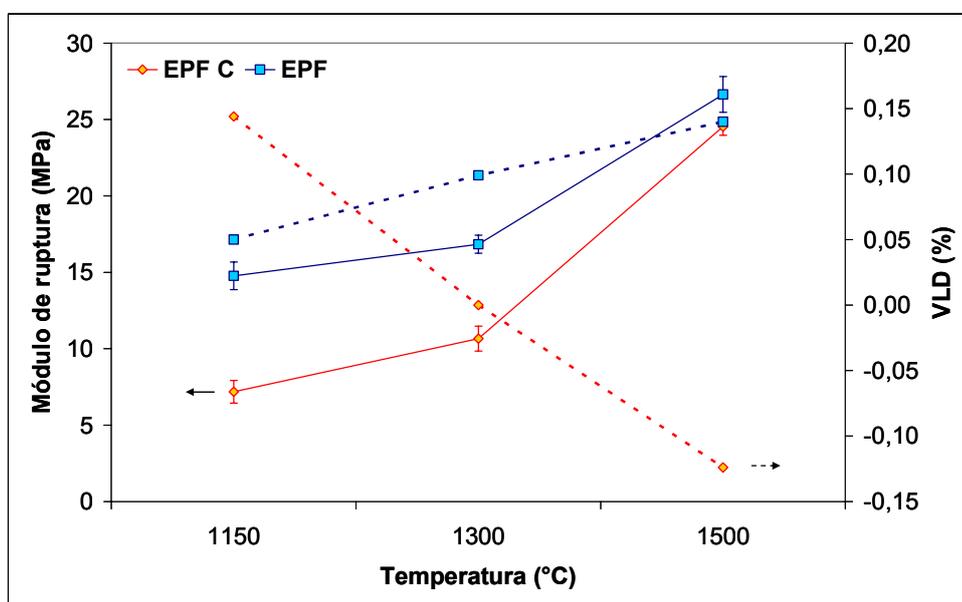


Figura 4.49 - Resistência mecânica e variação linear dimensional após queima em três temperaturas distintas (1150, 1300 e 1500°C), para os concretos alumina-espínélio pré-formado (EPF C e EPF).

Com relação à curva de sinterabilidade assistida (Figura 4.51) observou-se uma expansão entre 900 - 1200°C para o concreto EPF C, associada à formação de CA_2 . No concreto EPF produzido, tal resultado não foi encontrado, devido à presença de microssílica e de interações no sistema $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$. Por outro lado, ambos os concretos apresentaram uma expansão sutil a 1450°C, atribuído a formação de CA_6 (Figura 4.52).

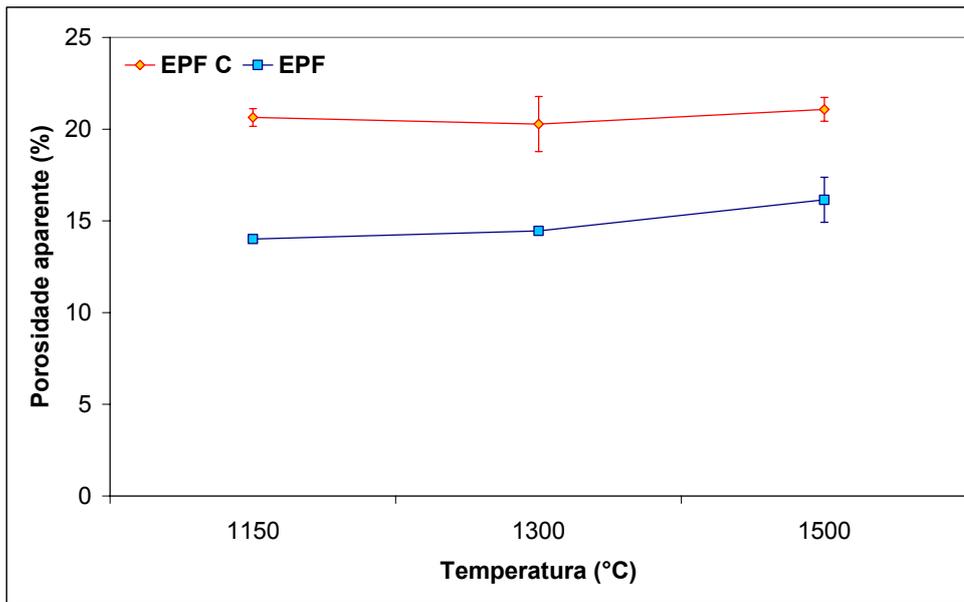


Figura 4.50 - Porosidade aparente após queima em três temperaturas distintas (1150, 1300 e 1500°C), para os concretos alumina-espínélio pré-formado (EPF C e EPF).

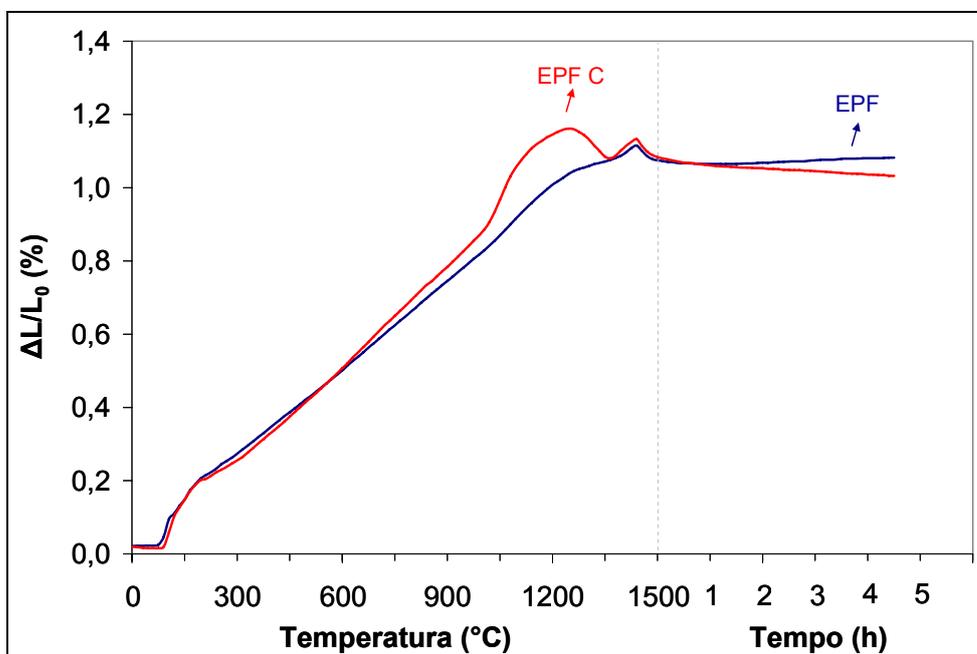


Figura 4.51 - Variação dimensional em função da temperatura e tempo, para os concretos alumina-espínélio pré-formado (EPF C e EPF).

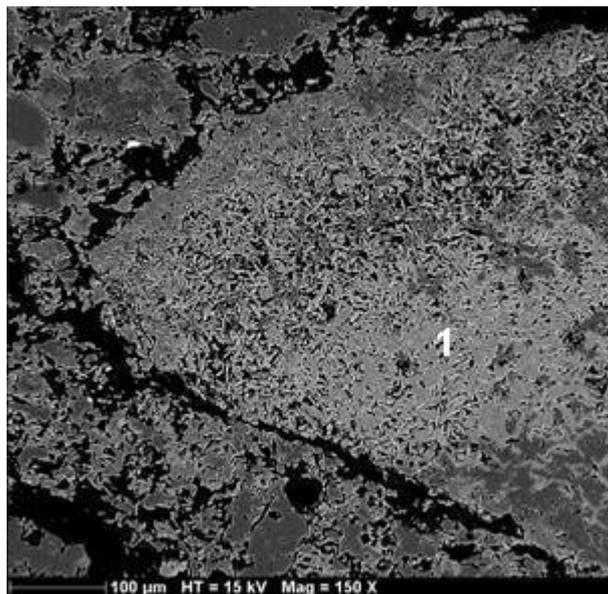


Figura 4.52 - Formação de CA_6 (1) no concreto pré-espinnelizado, queimado a 1500°C por 5 horas.

4.5.3 Espinnelização *in-situ* x pré-espinnelização

Comparando-se os concretos aluminosos contendo magnésia (ALU-MAG F) e espinnélios pré-formados (EPF) ficou evidente o efeito da espinnelização *in-situ*, resultando em uma expansão muito superior (Figura 4.53).

Apesar da sua expansão excessiva, o concreto alumina-magnésia apresentou maior resistência mecânica que o concreto alumina-espinnélio pré-formado (Figura 4.54). A porosidade aparente deste concreto foi superior, em decorrência deste comportamento expansivo (Figura 4.55). Sendo assim, os resultados apresentados até então indicaram o melhor desempenho do concreto alumina-magnésia. No entanto, é importante destacar que em aplicações que necessitam estabilidade dimensional o concreto alumina-espinnélio pré-formado é mais indicado.

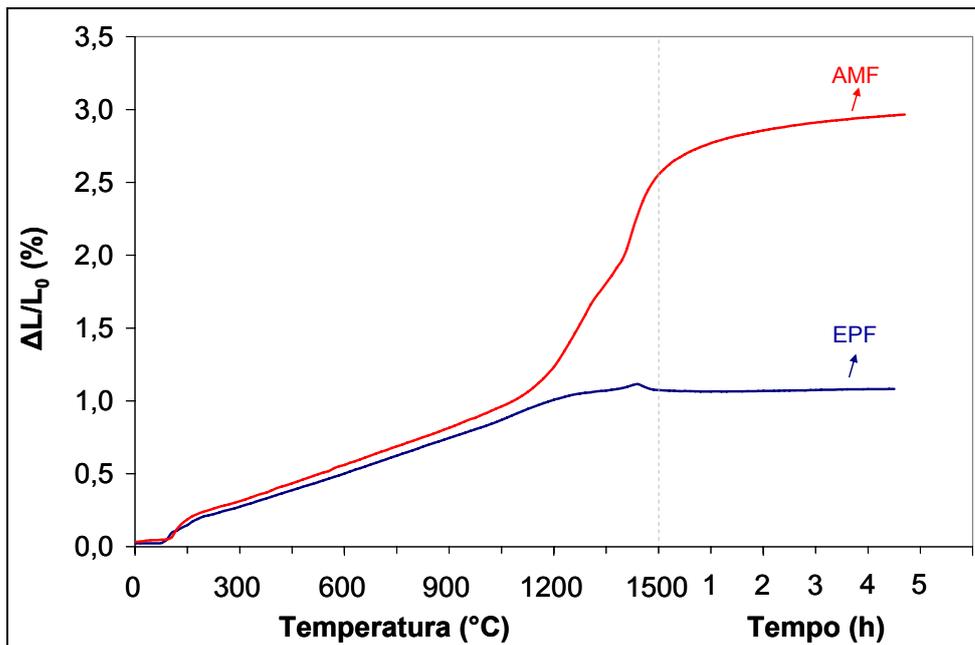


Figura 4.53 - Variação dimensional em função da temperatura e tempo, para os concretos alumina-magnésia e alumina-espínélio pré-formado (ALU-MAG F e EPF).

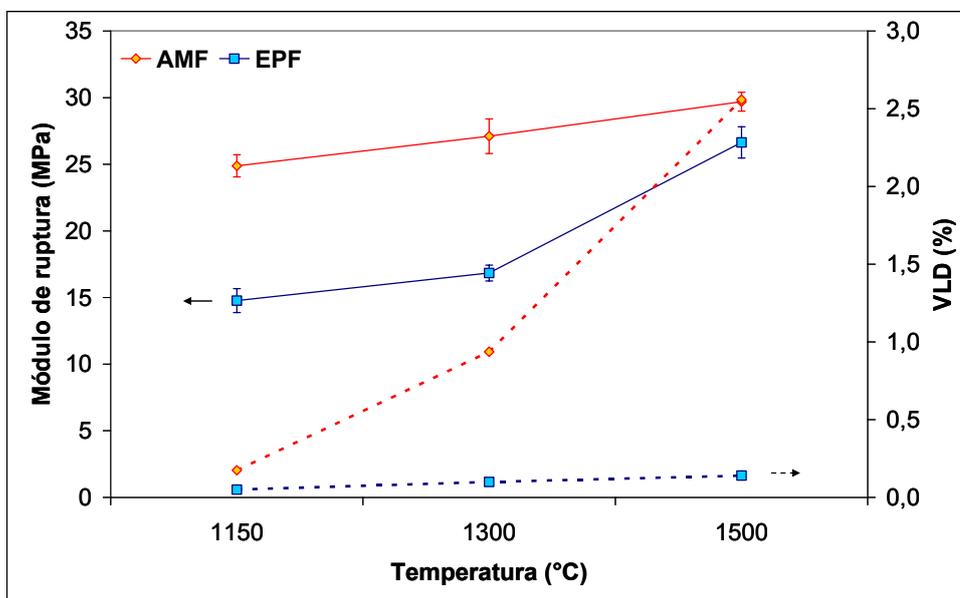


Figura 4.54 - Resistência mecânica e variação linear dimensional após queima em três temperaturas distintas (1150, 1300 e 1500°C), para os concretos alumina-magnésia e alumina-espínélio pré-formado (ALU-MAG F e EPF).

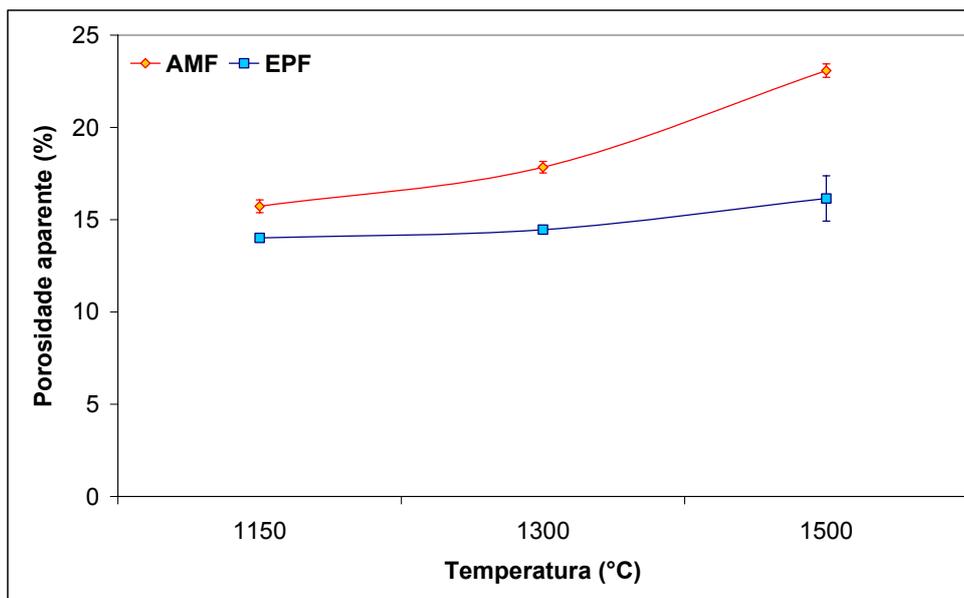


Figura 4.55 - Porosidade aparente após queima em três temperaturas distintas (1150, 1300 e 1500°C), para os concretos alumina-magnésia e alumina-espinélio pré-formado (ALU-MAG F e EPF).

O concreto pré-espinelizado (EPF) apresentou uma degradação menor quanto à resistência ao choque térmico, quando comparado ao concreto espinelizado *in-situ*, tanto na queda de rigidez (Figura 4.56 a) quanto na eficiência dos mecanismos de tenacificação (Figura 4.56 b). No entanto, paralelamente ao que indica a literatura [83], o resultado na aplicação pode ser distinto ao observado em laboratório, em decorrência da constricção existente na aplicação.

Uma vez que os concretos espinelizados *in-situ* apresentam maior expansão volumétrica durante a queima do que os concretos pré-espinelizados, o efeito da expansão sob constricção geraria um estado de compressão no material, favorecendo sua tenacificação e aumentando a resistência ao choque térmico. Tal fenômeno é exemplificado na Figura 4.57, que apresenta uma sede de válvula composta por concretos alumina-magnésia sem espaço para a acomodação da formação de espinélio *in-situ*.

Quanto à resistência à fluência (Figura 4.58), a formação de fase líquida parece ser o principal mecanismo responsável para a elevada deformação

observada em ambos os concretos (espinelizado *in-situ* - AMF - e pré-espinelizado - EPF). Uma vez que no concreto espinelizado *in-situ* a magnésia é consumida para a formação de espinélio, pode se considerar que em ambos os casos as fases líquidas são compostas por alumina, sílica e cálcia, o que resultou deformações muito próximas.

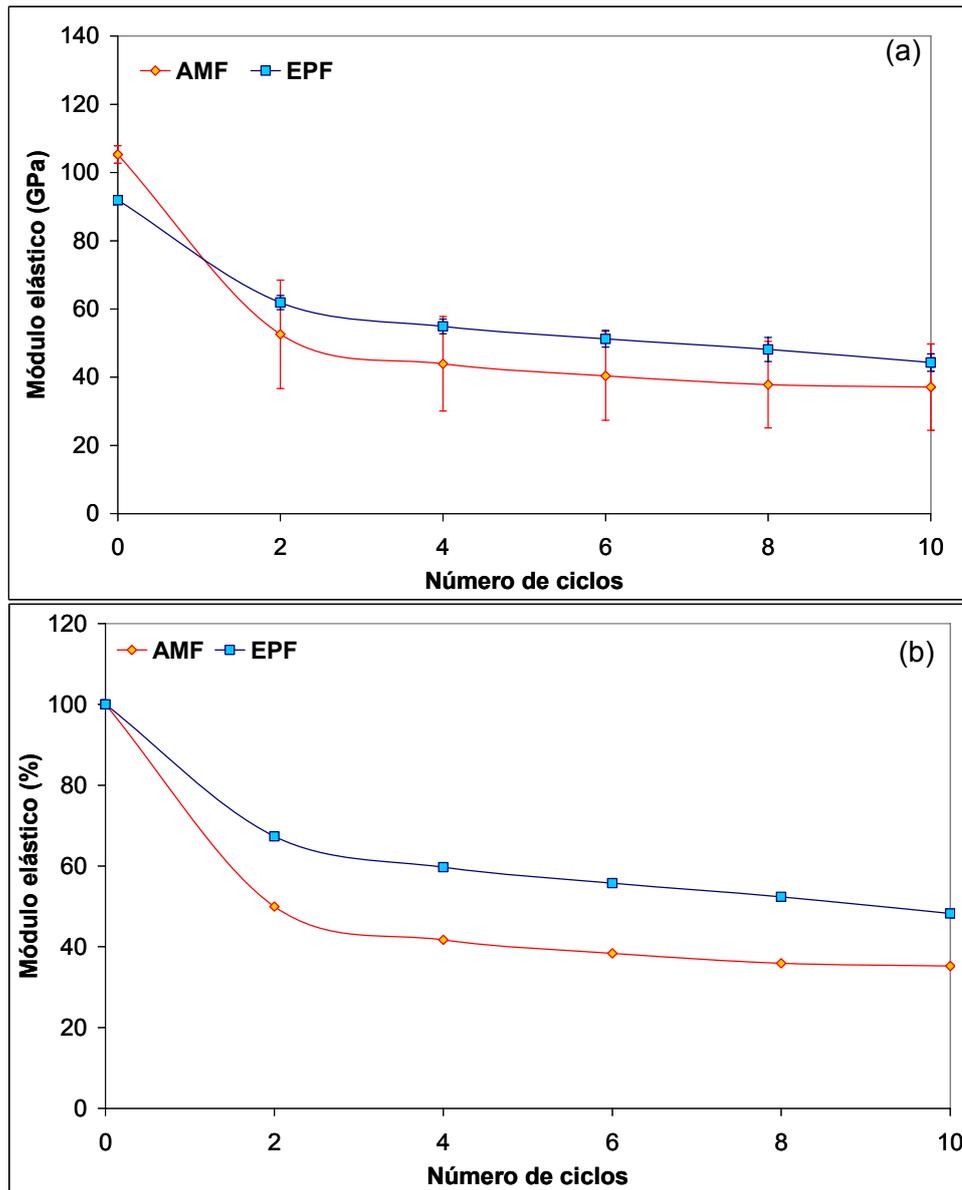


Figura 4.56 - Resistência ao choque térmico para os concretos alumina-magnésia e pré-espinelizado (AMF e EPF), após sinterização a 1500°C: (a) valor absoluto e (b) valor percentual do módulo elástico (E).



Figura 4.57 - Restrição imposta pelo revestimento do fundo da panela em uma sede de válvula composta por concreto alumina-magnésia.

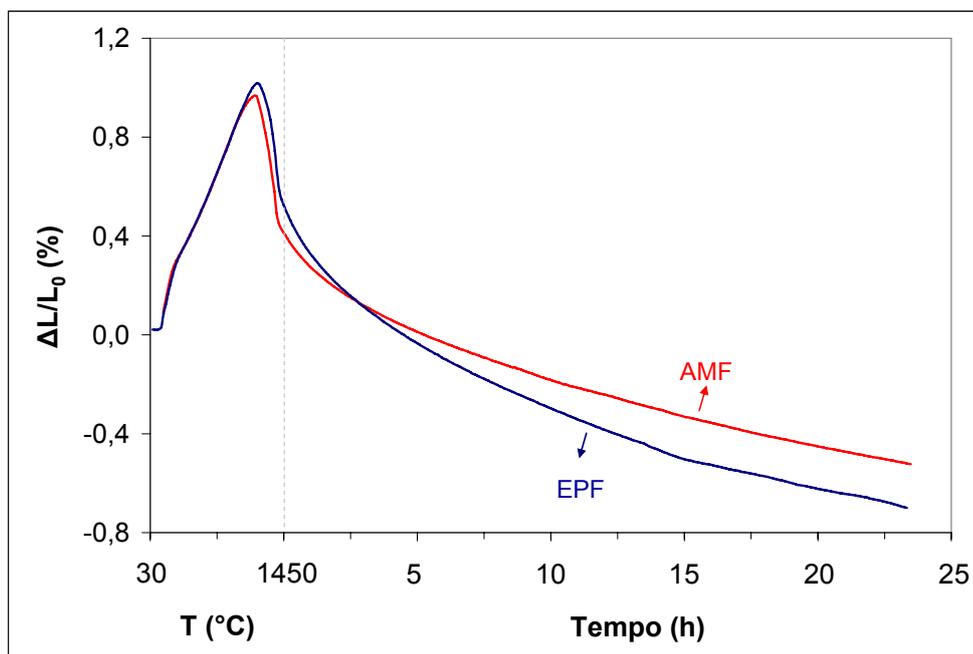


Figura 4.58 - Resistência à fluência (1450°C por 24 horas) para os concretos alumina-magnésia e pré-espinalizado (AMF e EPF).

4.5.4 Teor de cimento de aluminato de cálcio

A variação do teor de CAC afetou significativamente a expansão do sistema alumina-magnésia, influenciando suas propriedades mecânicas, de choque térmico e fluência devido à formação de microestruturas distintas após o tratamento térmico. A Figura 4.59 apresenta as curvas de sinterabilidade assistidas para as composições contendo 6, 4 ou 2 %-p CAC, destacando o efeito do teor de cimento sob a expansão em decorrência de uma maior quantidade de CA_6 desenvolvida.

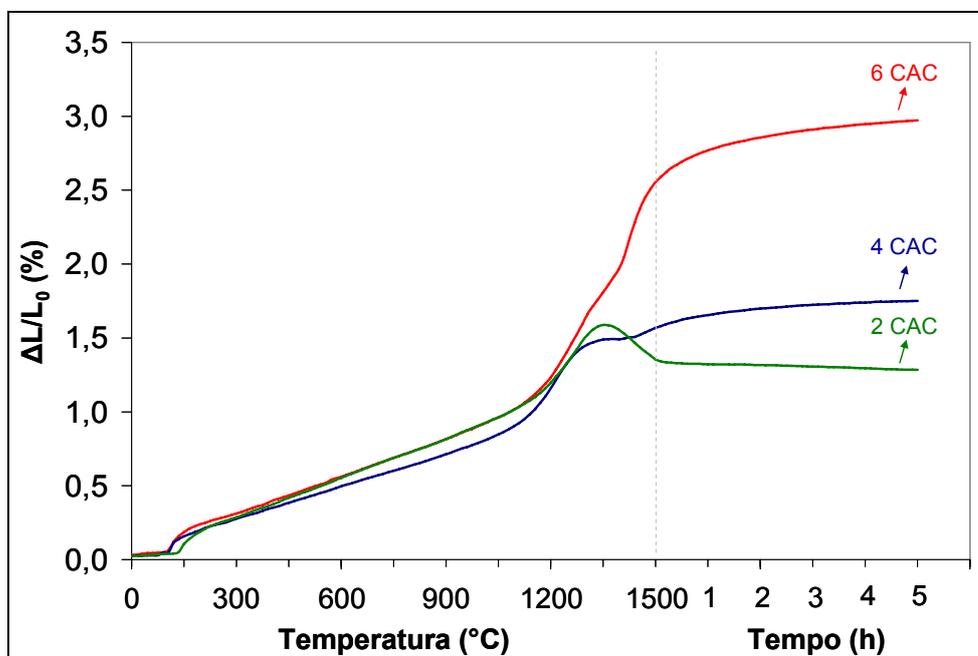


Figura 4.59 - Variação dimensional de concretos alumina-magnésia contendo teores distintos de cimento: 6, 4 e 2 %-p CAC (6CAC, 4 CAC, 2CAC).

As derivadas destas curvas de expansão indicaram nitidamente a presença de dois mecanismos expansivos (Figura 4.60). Um primeiro pico de expansão observado em temperaturas próximas a 1200°C foi verificado para os três concretos, independentemente do teor de cimento. Deste modo, devido à faixa de temperatura e pelo mesmo teor de MgO presente nas três composições, este pico pode ser atribuído à formação de espinélio *in-situ*. Já o

segundo pico detectado (em aproximadamente 1450°C) apresentou correlação direta com o teor de CAC: quanto maior o valor de cimento, maior foi a taxa de expansão. Sendo assim, este segundo pico envolve a formação de CA_6 . Devido à identificação dos mecanismos desenvolvidos e sua respectiva contribuição para a expansão do sistema, esta técnica derivada da expansão foi de grande valia para o desenvolvimento deste estudo, sendo pela primeira vez apresentada na literatura, por meio deste trabalho.

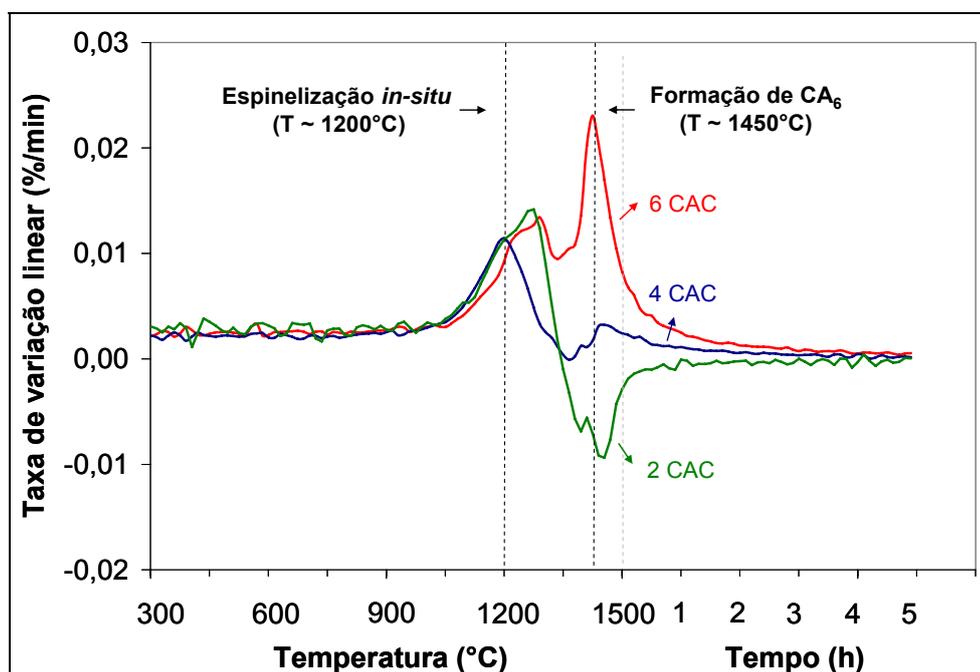


Figura 4.60 - Taxa de expansão de concretos alumina-magnésia contendo teores distintos de cimento: 6, 4 e 2 %-p CAC (6CAC, 4 CAC, 2CAC), destacando às reações de formação de espinélio e CA_6 .

Para confirmar a relação entre estes picos e os mecanismos de espinelição e formação de CA_6 , duas composições adicionais foram preparadas: um concreto alumina-cimento sem magnésia (6 %-p CAC) - AC - e um outro alumina-magnésia sem CAC (6 %-p MgO) - AM. As curvas de expansão destes materiais e suas respectivas derivadas podem ser avaliadas na Figura 4.61. O concreto alumina-cimento apresentou uma pequena expansão (~ 0,8% após tratamento térmico), enquanto que o concreto alumina-

magnésia resultou em uma expansão intermediária (~ 2 %), após o ensaio de sinterabilidade assistida. Entretanto, o uso conjunto de cimento e magnésia gerou uma expansão superior a dos efeitos isolados (~ 3 %). Quanto às derivadas das curvas de expansão, o primeiro pico observado é atribuído ao espinélio, por também estar presente na composição alumina-magnésia, enquanto que o segundo se relaciona ao CA_6 por se apresentar no concreto alumina-cimento. Sendo assim, a maior expansão observada no concreto alumina-magnésia ligado por cimento é consequência dos efeitos somados da espinelização e da formação de CA_6 .

A Figura 4.62 apresenta a resistência mecânica e a VLD dos concretos alumina-magnésia contendo 6, 4 e 2 %-p CAC. O aumento no teor de cimento resultou em menor resistência mecânica, em decorrência da maior expansão do sistema. A porosidade aparente (Figura 4.63) também foi afetada pelo teor de CAC e a amostra contendo 6 %-p de cimento apresentou o maior nível de porosidade após queima a 1500°C por 5 horas. Devido à sinterização do concreto contendo 2%-p CAC, uma redução da porosidade é observada de 1300 para 1500°C, indicando que a expansão associada à formação de espinélio foi compensada pela sinterização. Já na faixa de 1150 à 1300°C, a porosidade dos três concretos foi similar, indicando que o teor de cimento não influenciou à formação de espinélio. De modo distinto, a 1500°C o efeito do CAC se destacou, devido à maior formação de CA_6 . Adicionalmente, a porosidade aparente seguiu a mesma tendência observada para as curvas de VLD.

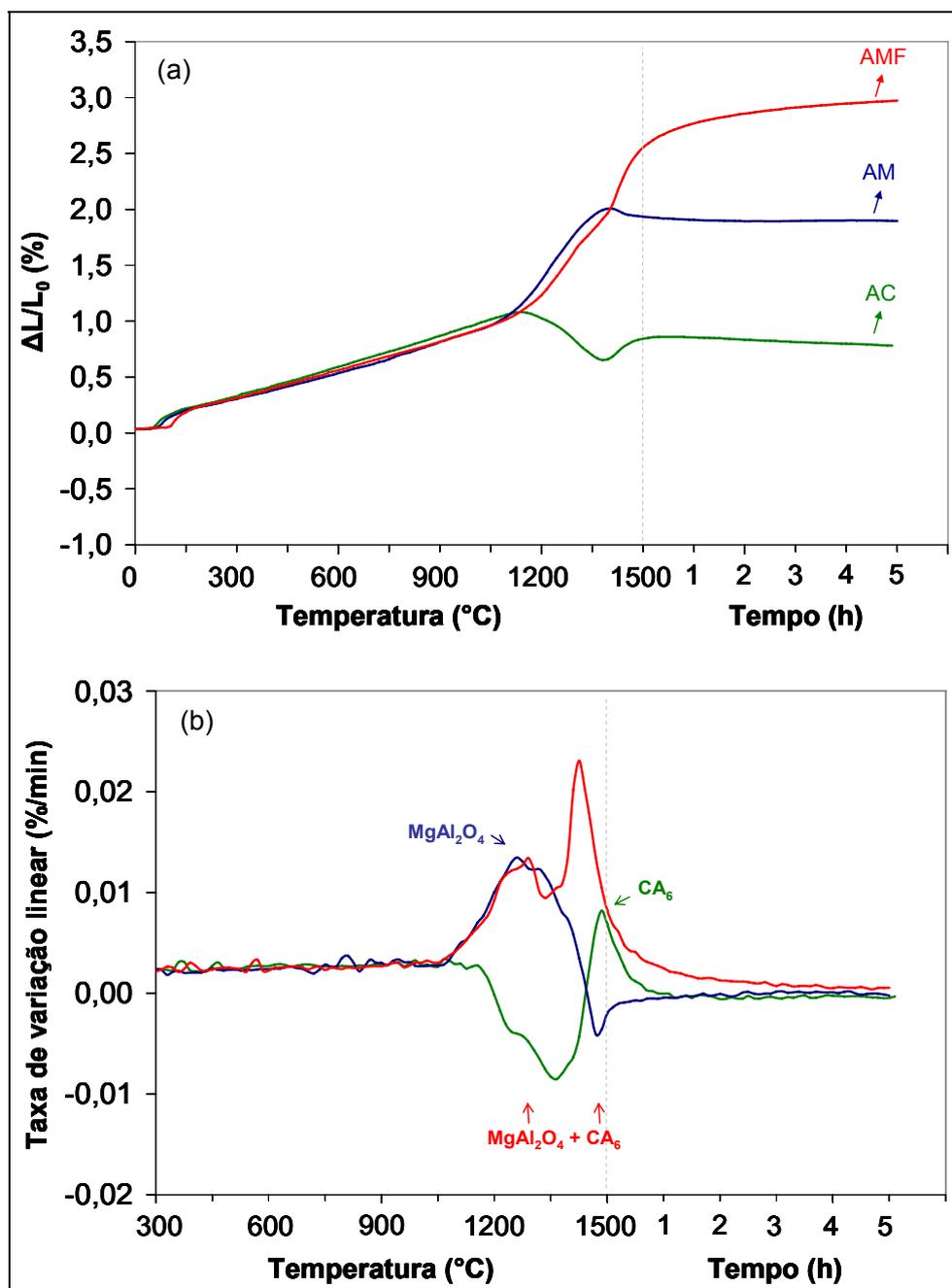


Figura 4.61 - a) Variação dimensional e b) taxa de expansão dos concretos alumina-cimento sem magnésia (AC), alumina-magnésia sem cimento (AM) e alumina-magnésia ligado por cimento (AMF).

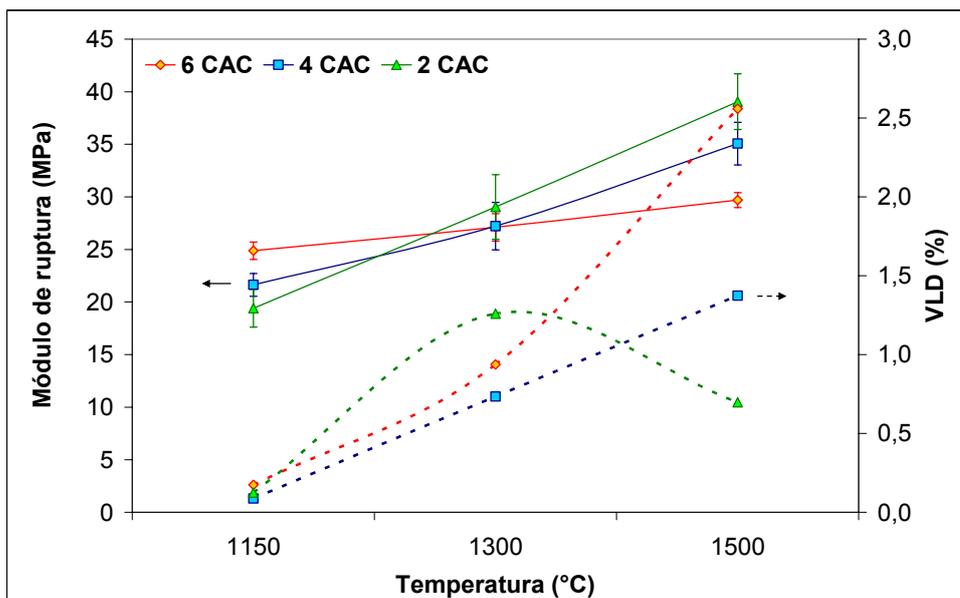


Figura 4.62 - Resistência mecânica e variação linear dimensional (VLD) de concretos alumina-magnésia contendo teores distintos de cimento: 6, 4 e 2 %-p CAC (6CAC, 4 CAC, 2CAC).

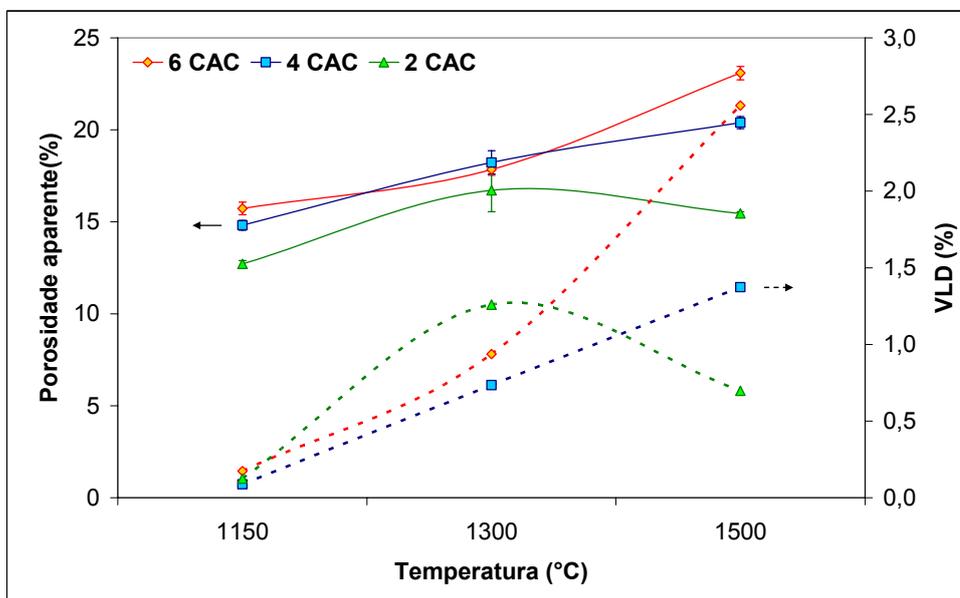


Figura 4.63 - Porosidade aparente e variação linear dimensional (VLD) de concretos alumina-magnésia contendo teores distintos de cimento: 6, 4 e 2 %-p CAC (6CAC, 4 CAC, 2CAC).

Para confirmar estas observações de forma mais clara, análises quantitativas de DRX foram realizadas nas amostras sinterizadas a 1500°C por 5 horas. A mesma quantidade de espinélio foi detectada nas três composições (~ 21 %-p), devido ao mesmo teor de MgO adicionado (6 %-p). Com relação ao CA₆, o concreto contendo 6 %-p CAC apresentou 14 %-p desta fase, enquanto a amostra com 4 %-p CAC resultou em 8 %-p. Para a amostra contendo 2 %-p CAC não foi possível detectar o teor de CA₆ por meio da técnica utilizada, devido ao seu baixo teor.

As análises microestruturais dos três concretos produzidos são apresentadas na Figura 4.64. O concreto contendo 6 %-p CAC indicou cristais de CA₆ bem desenvolvidos por toda a matriz e, especialmente, ao redor das aluminas tabulares. Por outro lado, a amostra com 2 %-p CAC apresentou-se densificada e com uma quantidade muito pequena de CA₆. Já o concreto contendo 4 %-p CAC indicou um comportamento intermediário: os cristais de CA₆ não foram tão bem formados quanto no 6 %-p CAC, mas a quantidade foi bastante superior à encontrada no concreto com 2 %-p CAC.

Considerando-se que a presença de agulhas de CA₆ pode gerar um mecanismo de tenacificação de concretos, a resistência ao choque térmico foi avaliada para estas três composições contendo teores distintos de CAC, após queima a 1500°C. Sendo assim, o módulo elástico absoluto e percentual em função do número de ciclos de choque térmico foi obtido (Figura 4.65). A amostra contendo 4 %-p CAC apresentou o melhor resultado neste ensaio, de acordo com sua menor perda percentual do módulo elástico e rigidez próxima ao do concreto contendo 2 %-p CAC.

O concreto contendo 2 %-p CAC indicou o maior dano ao choque térmico, entre as três amostras. Uma vez que este apresentou uma microestrutura muito densificada, elevada resistência mecânica e uma pequena quantidade de CA₆, uma elevada energia elástica foi armazenada, resultando em baixa resistência à propagação de trincas.

As microestruturas dos materiais contendo 4 e 6 %-p CAC indicaram uma grande quantidade de CA₆. Apesar de se esperar melhor resistência ao choque térmico para o concreto com maior teor de CA₆ (6 %-p CAC), este

resultado não foi confirmado, provavelmente devido à coalescência de trincas nesta composição. Este resultado destaca a importância do controle do teor de cimento em concretos alumina-magnésia.

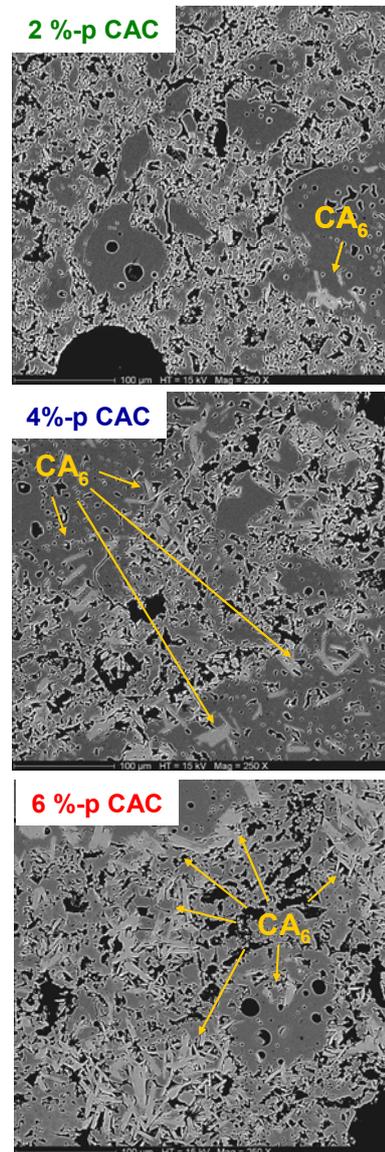


Figura 4.64 - Microestruturas dos concretos alumina-magnésia contendo teores distintos de cimento - 6, 4 e 2 %-p CAC (6CAC, 4 CAC, 2CAC) - após sinterização à 1500°C por 5 horas.

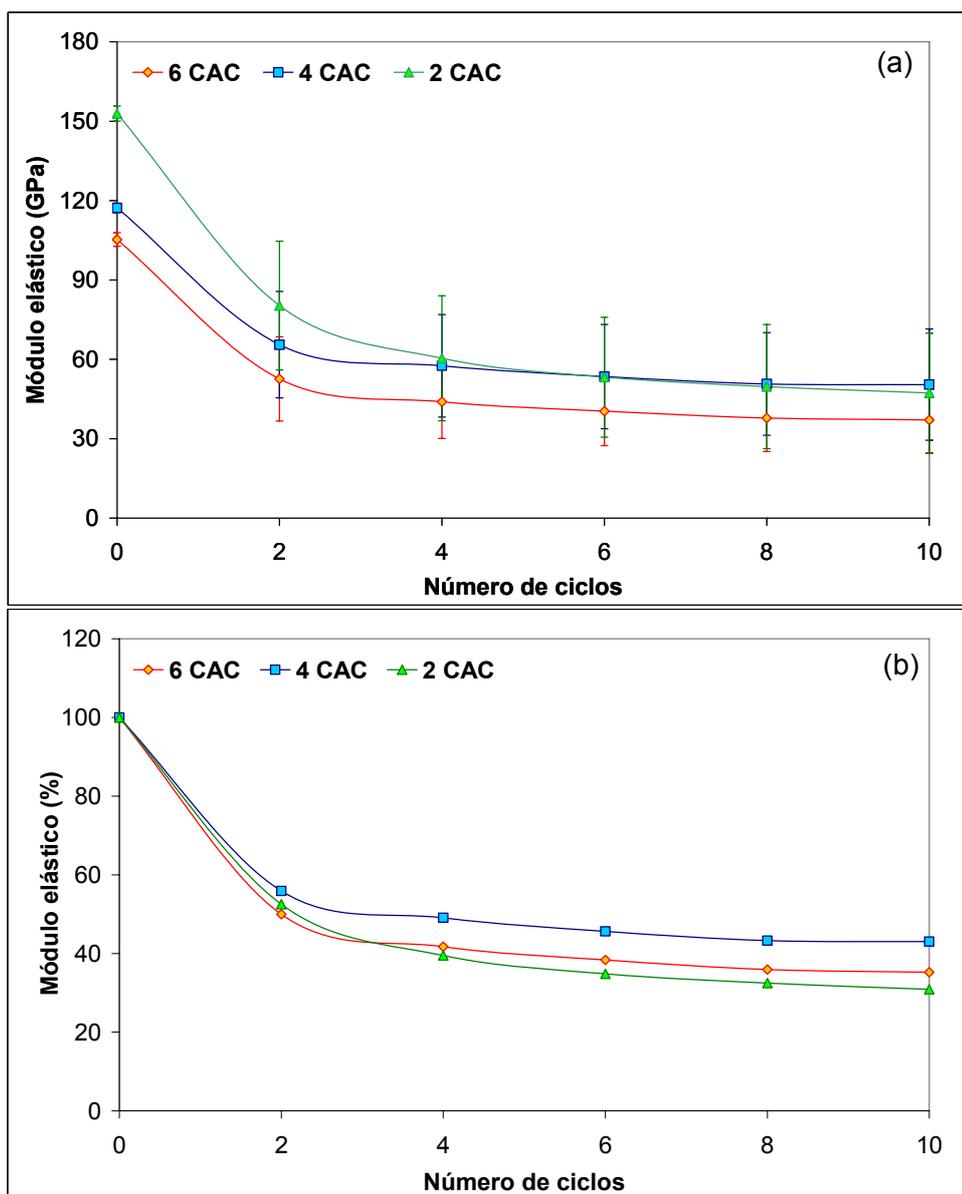


Figura 4.65 - Redução do módulo elástico dos concretos alumina-magnésia contendo teores distintos de cimento sinterizadas a 1500°C - 6, 4 e 2 %-p CAC (6CAC, 4 CAC, 2CAC) - submetidas a ciclos de choque térmico: (a) valor absoluto e (b) valor percentual do módulo elástico (E) [139].

Com relação à resistência à fluência, esta depende especialmente de três aspectos microestruturais: (i) porosidade aparente, (ii) teor, composição e distribuição das fases líquidas e (iii) morfologia e distribuição das fases cristalinas. Os resultados obtidos quanto à fluência (Figura 4.66) apresentaram

a mesma tendência encontrada após o ensaio de choque térmico, com melhor desempenho do concreto contendo 4 %-p de cimento.

Mesmo com a menor porosidade aparente, o concreto contendo 2 %-p CAC resultou na pior resistência à fluência. Os melhores resultados das composições com 4 e 6 %-p CAC devem estar relacionados ao desenvolvimento de cristais de CA_6 e à sua tenacificação, resultando em baixa deformação.

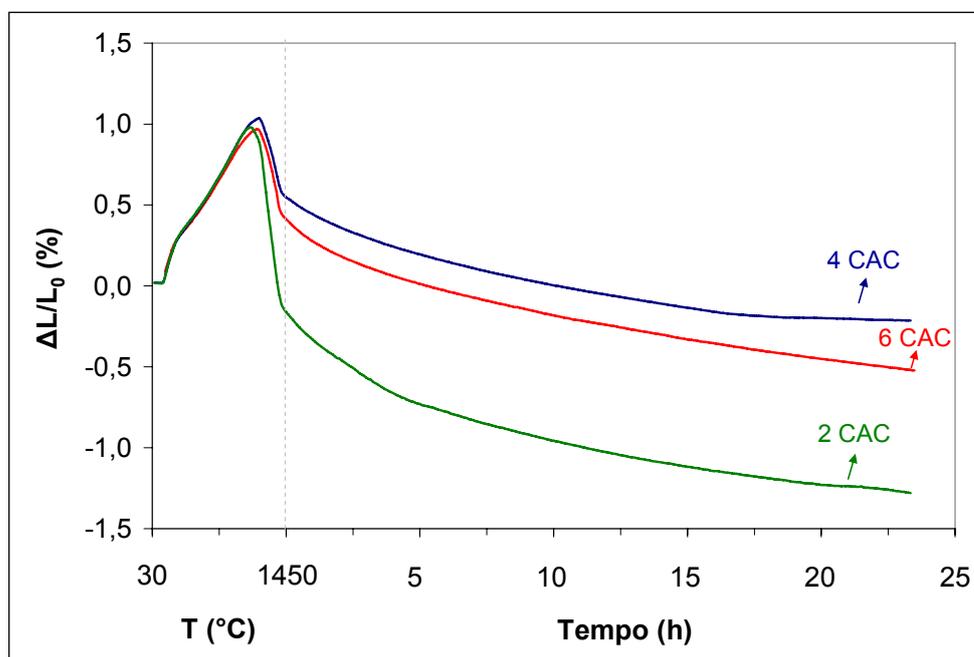


Figura 4.66 - Resistência à fluência dos concretos alumina-magnésia contendo teores distintos de cimento: 6, 4 e 2 %-p CAC (6CAC, 4 CAC, 2CAC).

De acordo com os resultados obtidos, a seleção adequada do teor de CAC é um aspecto relevante para a engenharia de concretos alumina-magnésia, uma vez que a formação de CA_6 implica em uma contribuição adicional para o sistema, afetando a microestrutura do material e, conseqüentemente, suas propriedades. Um teor intermediário de cimento aparece como uma alternativa interessante, garantindo-se as vantagens decorrentes da presença de CA_6 , mas sem deteriorar as propriedades dos concretos.

4.5.5 Tipo de ligante

Considerando-se o efeito significativo do teor de cimento sobre a expansão resultante do sistema alumina-magnésia, optou-se pela avaliação de outro tipo de ligante, a alumina hidratável. As comparações apresentadas a seguir envolvem o concreto ALU-MAG F (ligado por 6 %-p de cimento de aluminato de cálcio) e outro, baseado nesta formulação, mas com 6%-p de alumina hidratável (AH) em substituição ao CAC.

A variação do tipo de ligante interferiu no comportamento de expansão do concreto alumina-magnésia. Conforme pode ser avaliado na Figura 4.67, a substituição do cimento de aluminato de cálcio por alumina hidratável resultou em um decréscimo relevante da expansão do sistema alumina-magnésia, mais uma vez indicando o efeito das matérias-primas da matriz sob a estabilidade volumétrica deste tipo de concreto. Esta diminuição da expansão ocasionada pela introdução de alumina hidratável pode ser associada a três aspectos: (i) a maior densificação propiciada pelo uso de ρ -alumina quando comparada à α -alumina [110], (ii) à retração propiciada por este tipo de ligante, devido a transformação da alumina de ρ para α e (iii) a ausência da expansão decorrente da formação de CA_6 .

Para averiguar este segundo efeito, um concreto aluminoso ligado por alumina hidratável (AAH) foi produzido e comparado com o concreto alumina-magnésia ligado por alumina hidratável (AH) e o concreto alumina-magnésia sem ligante (AM). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.68. O concreto aluminoso ligado por alumina hidratável (AAH) apresentou forte retração em temperaturas superiores à aproximadamente $1000^{\circ}C$ ($\sim - 0,8 \%$), enquanto que o concreto alumina-magnésia (AM - espinelizado *in-situ*) resultou em expansão de $\sim 2 \%$. Como consequência desta retração associada à alumina-hidratável e expansão relacionada à espinelização *in-situ* (AM), o resultado global do concreto alumina-magnésia ligado por alumina hidratável (AHM) foi uma expansão intermediária ($\sim 1 \%$). As derivadas das curvas de expansão também destacam a soma de efeitos de espinelização e retração, indicando que o concreto alumina-magnésia ligado por alumina hidratável

forma espinélio, mas sua expansão é compensada pela retração inerente ao sistema.

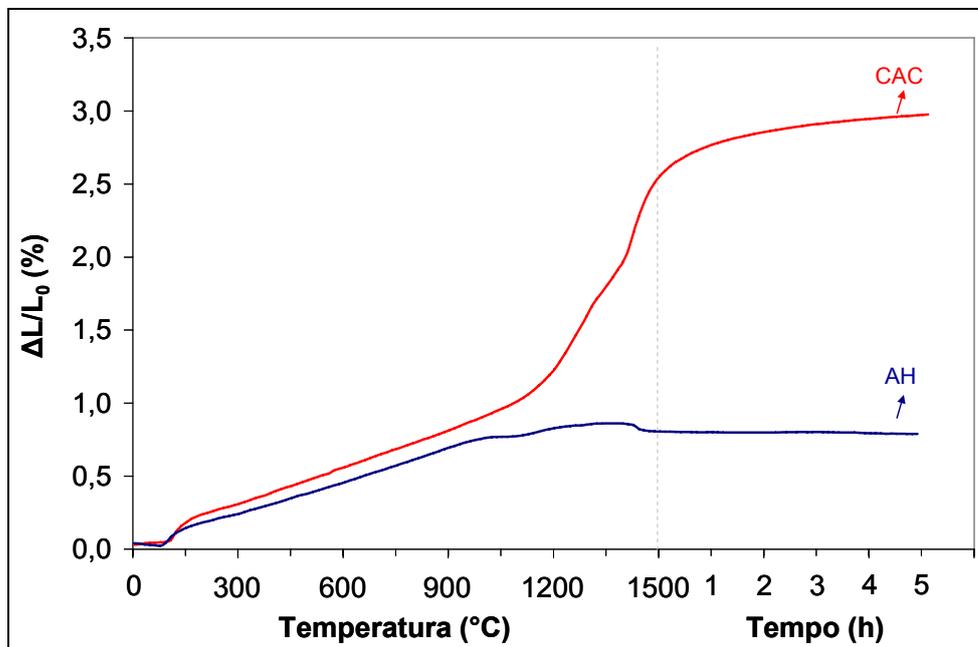


Figura 4.67 - Variação dimensional dos concretos alumina-magnésia contendo ligantes distintos (cimento de aluminato de cálcio - CAC - ou alumina hidratável - AH).

Esta característica da alumina hidratável de reduzir a expansão de concretos alumina-magnésia indica que esta matéria-prima é atraente para o gerenciamento da expansão. Como pode ser observado na Figura 4.69, a taxa de variação dimensional deste sistema foi muito pequena quando comparada à do cimento, que apresenta ainda a contribuição do CA_6 para a expansão. Enquanto no CAC há o efeito somatório de dois fenômenos expansivos, na alumina hidratável o que se observa é a que a espinelização é compensada pela retração propiciada por este ligante.

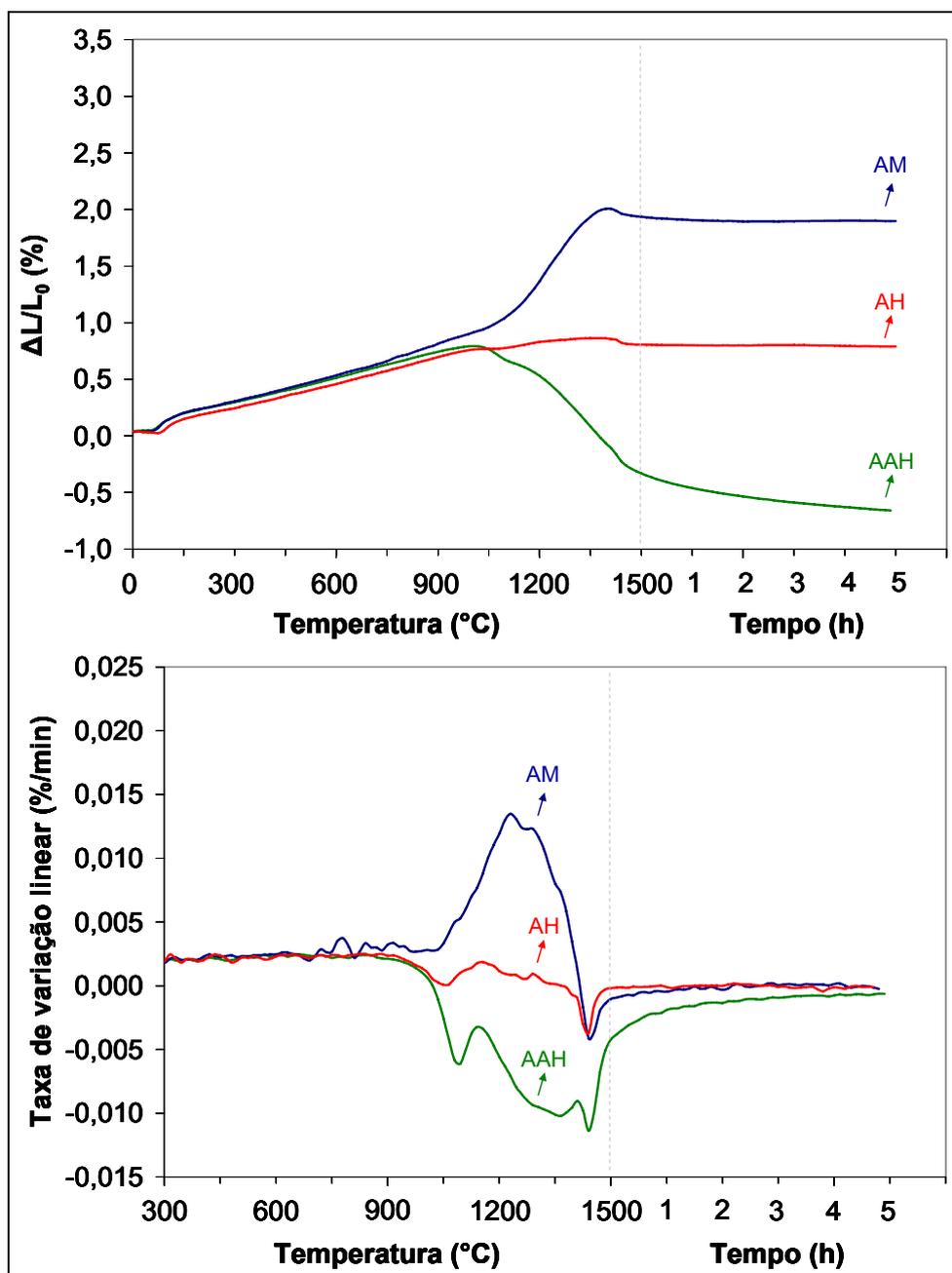


Figura 4.68 - a) Variação dimensional e b) taxa de expansão dos concretos alumina-alumina hidratável sem magnésia (AAH), alumina-magnésia (AM) e alumina-magnésia ligado por alumina hidratável (AH).

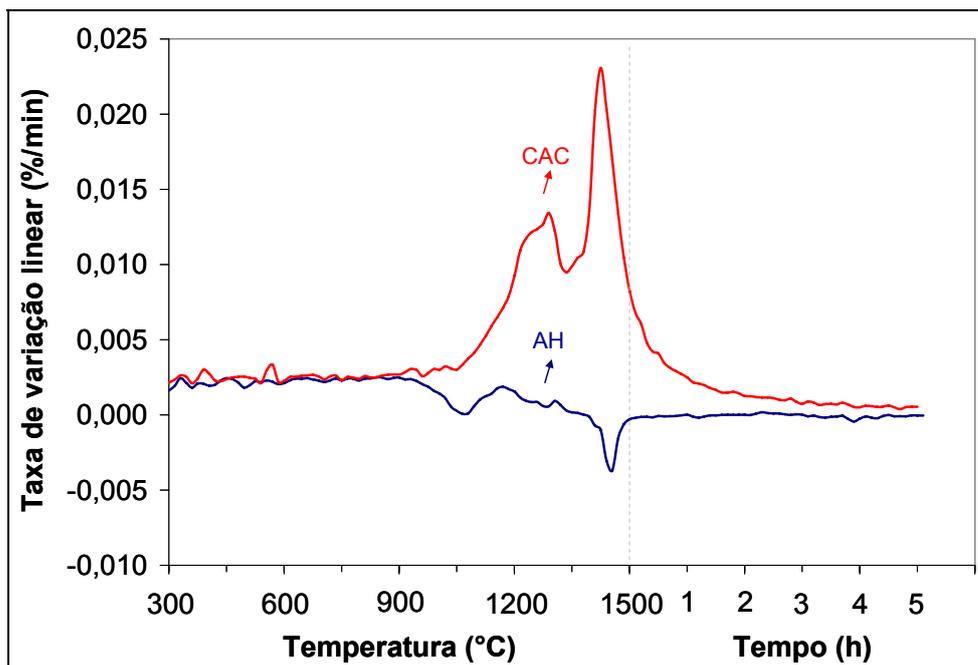


Figura 4.69 - Taxa de variação dimensional dos concretos alumina-magnésia contendo ligantes distintos (cimento de aluminato de cálcio - CAC - ou alumina hidratável - AH).

A resistência mecânica de concretos ligados com alumina hidratável foi inferior a do cimento de aluminato de cálcio para as temperaturas de 1150 e 1300°C (Figura 4.70), devido à queda de resistência mecânica para a alumina hidratável em temperaturas próximas à 1000°C e posterior aumento, em decorrência da formação de α -alumina e espinélio. Quanto aos valores obtidos a 1500°C, percebe-se uma aproximação dos resultados dos dois ligantes, como consequência dos seguintes aspectos: (i) a resistência mecânica do concreto ligado com CAC não sofreu substancial acréscimo devido à formação de CA_6 e (ii) a resistência mecânica do concreto ligado com AH aumentou devido à sua sinterização. Uma vez que o concreto contendo alumina hidratável sinterizou e não formou CA_6 , sua porosidade aparente final (após queima a 1500°C) foi inferior ao do concreto ligado com CAC (Figura 4.71).

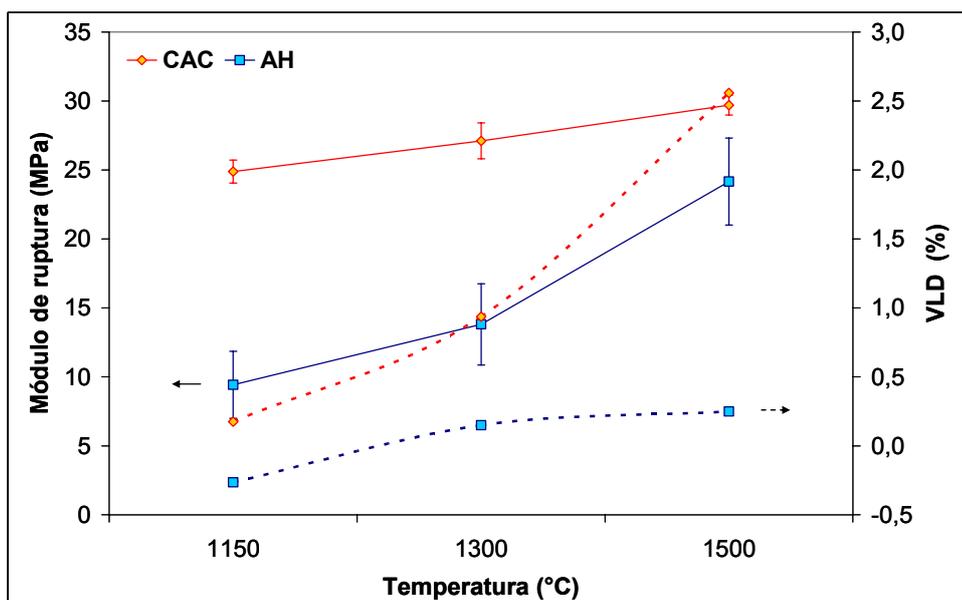


Figura 4.70 - Resistência mecânica e variação linear dimensional após queima em três temperaturas distintas (1150, 1300 e 1500°C) para os concretos alumina-magnésia contendo ligantes distintos (cimento de aluminato de cálcio - CAC - ou alumina hidratável - AH).

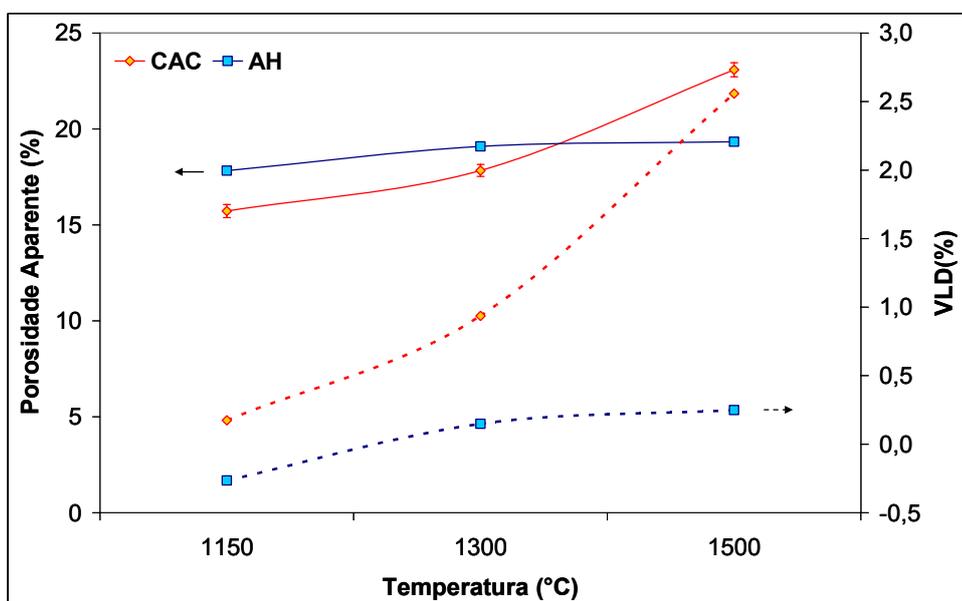


Figura 4.71 - Porosidade aparente após queima em três temperaturas distintas (1150, 1300 e 1500°C) para os concretos alumina-magnésia contendo ligantes distintos (cimento de aluminato de cálcio - CAC - ou alumina hidratável - AH).

Com relação às características microestruturais, o teor final de espinélio obtido para ambos os concretos foi de ~ 21 %-p, indicando reação total da magnésia com a alumina para a formação de espinélio. As distintas micrografias obtidas para os concretos ligados por CAC ou AH, após queima a 1500°C, podem ser comparadas na Figura 4.72. Enquanto a presença de CAC resultou na formação de CA_6 e de grãos de espinélio grosseiros, a micrografia do concreto contendo alumina hidratável indicou uma microestrutura mais densificada e grãos de espinélio mais finos, possivelmente devido à reação da alumina- α advinda da alumina- ρ com a magnésia.

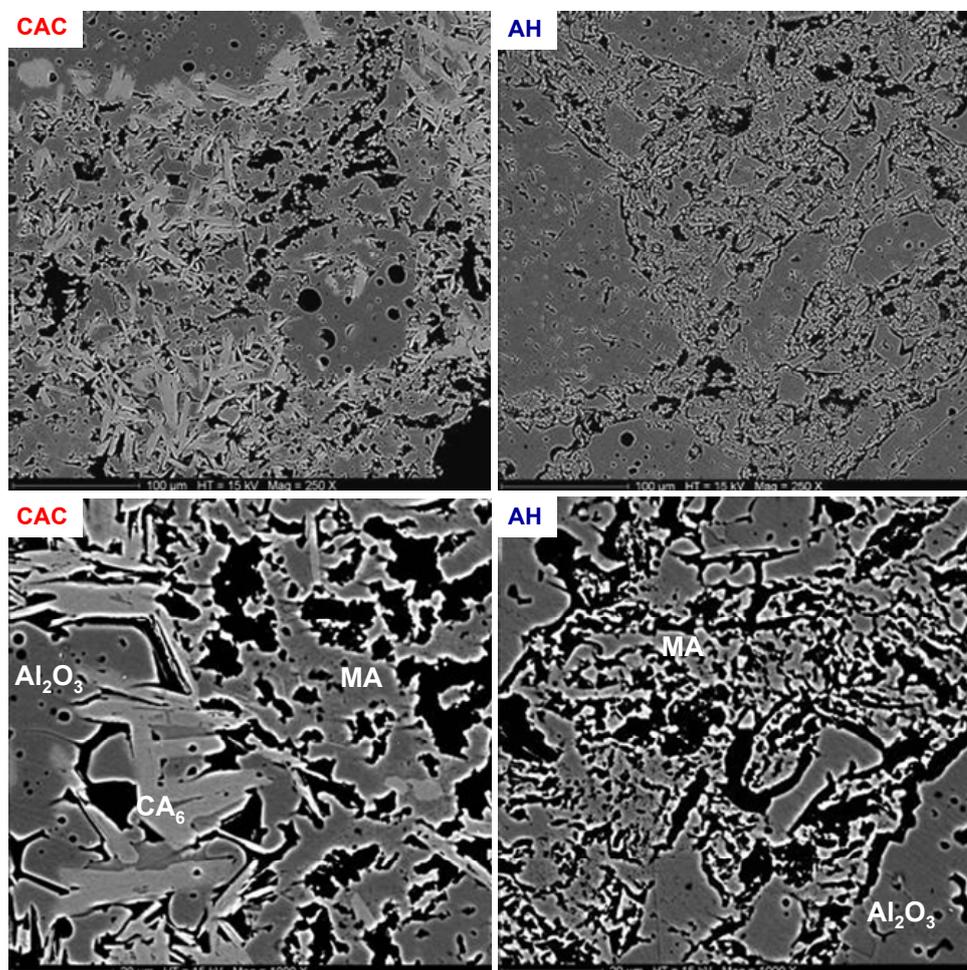


Figura 4.72 - Microestruturas dos concretos alumina-magnésia contendo ligantes distintos - CAC e AH - após sinterização à 1500°C por 5 horas.

As Figuras 4.73 e 4.74 indicam o comportamento termo-mecânico (resistência ao choque térmico e fluência) para os concretos alumina-magnésia, compostos por estes dois tipos de ligantes. Devido à presença de CA_6 , o concreto contendo 6 %-p CAC apresentou uma leve vantagem em relação ao dano por choque térmico quando comparado ao ligado por alumina hidratável, apesar da possibilidade de coalescência de trincas neste material (seção 4.5.4). Por outro lado, a ausência de cálcio na alumina hidratável resultou em um desempenho superior na resistência à fluência em relação ao concreto composto por CAC.

Visando o controle da expansão por meio da prévia engenharia de microestrutura de concretos alumina-magnésia, composições contendo uma mistura de cimento de aluminato de cálcio e alumina hidratável foram desenvolvidas. A Figura 4.75 indica as curvas de expansão destes concretos, evidenciando o efeito da alumina hidratável como agente controlador da expansão. A partir de um teor de 3 %-p de alumina hidratável houve uma significativa redução da expansão, em decorrência do menor teor de CA_6 formado (teor de CAC < 3 %-p) e da retração característica do sistema contendo AH. As derivadas das curvas de expansão (Figura 4.76) indicam este efeito pela redução do pico relacionado ao CA_6 e menor taxa de variação linear associada à formação de espinélio, com o aumento no teor de alumina hidratável.

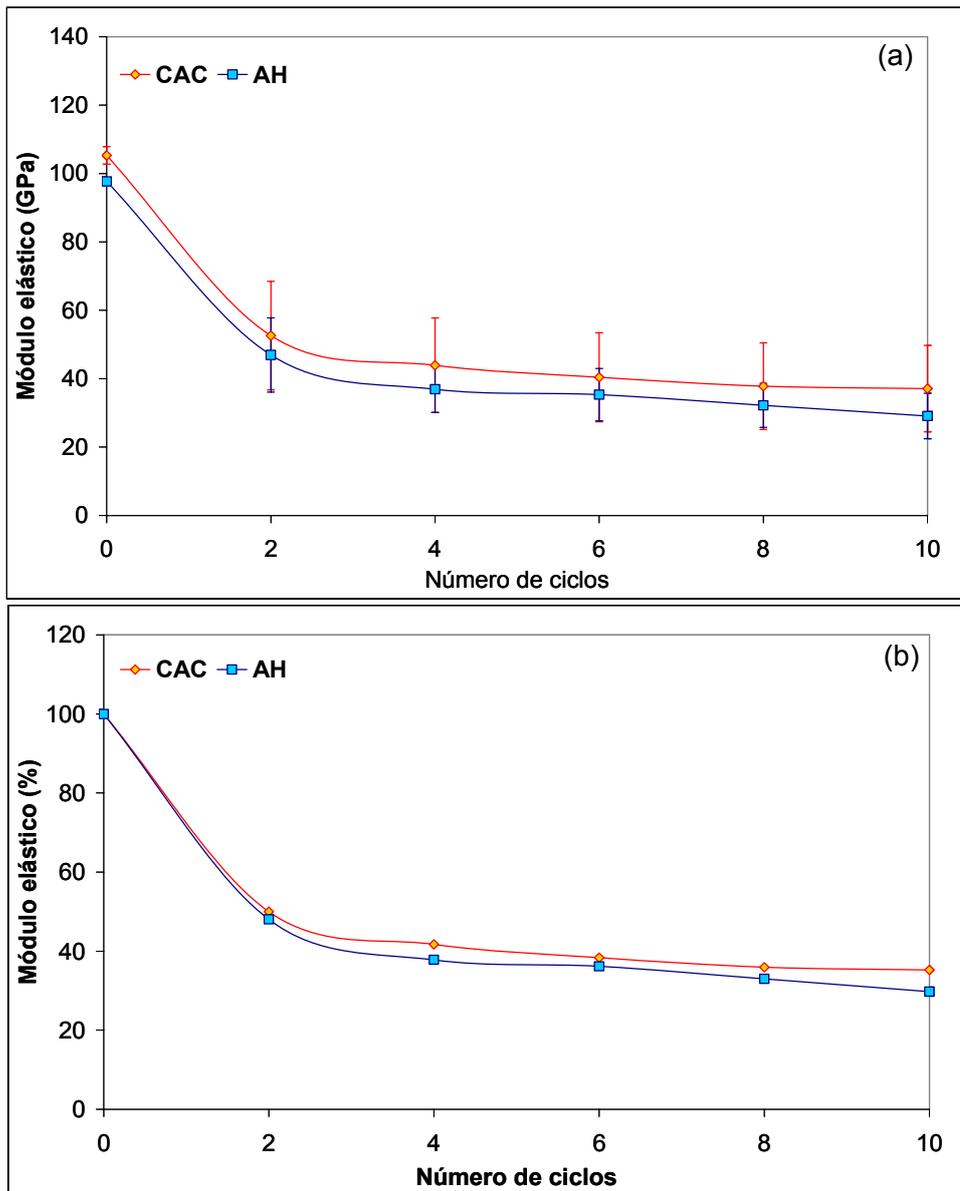


Figura 4.73 - Redução do módulo elástico dos concretos alumina-magnésia contendo ligantes distintos (CAC ou AH) sinterizadas a 1500°C, submetidas a ciclos de choque térmico: (a) valor absoluto e (b) valor percentual do módulo elástico (E) [137].

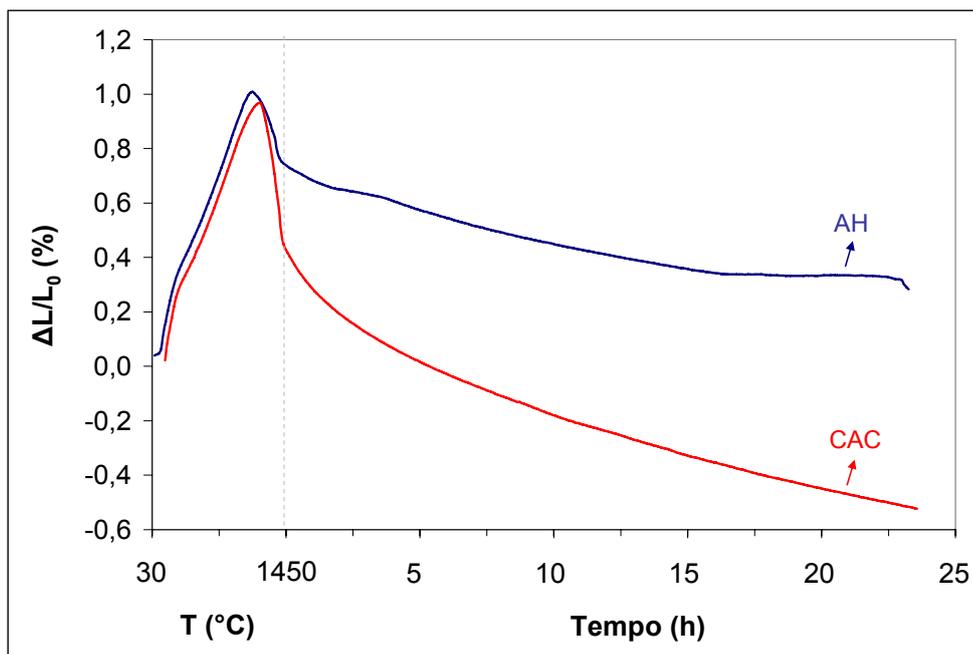


Figura 4.74 - Resistência à fluência dos concretos alumina-magnésia contendo ligantes distintos: CAC e AH.

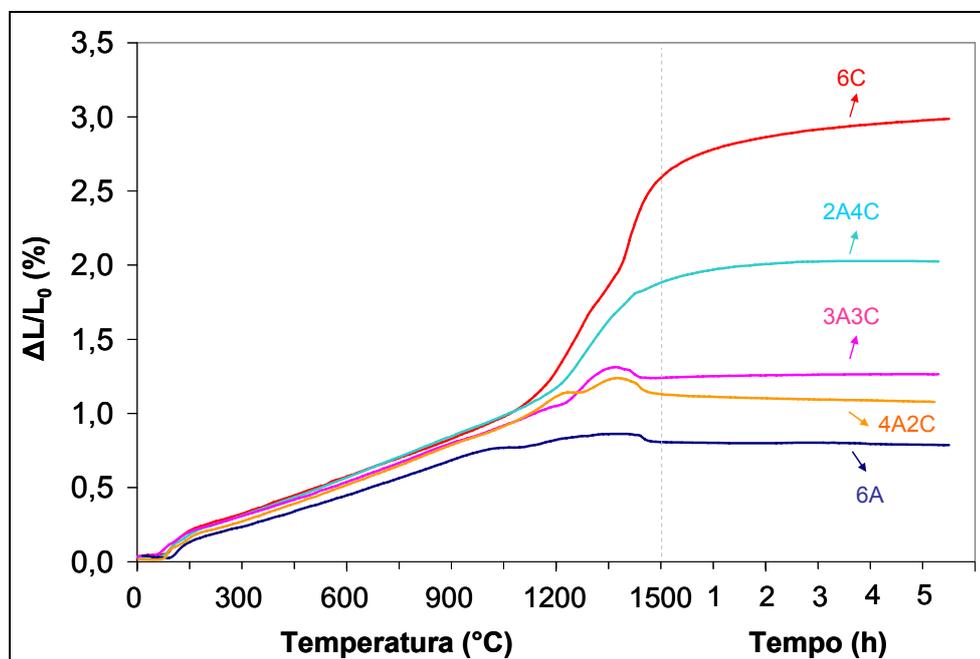


Figura 4.75 - Variação dimensional de concretos alumina-magnésia contendo proporções distintas de cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH).

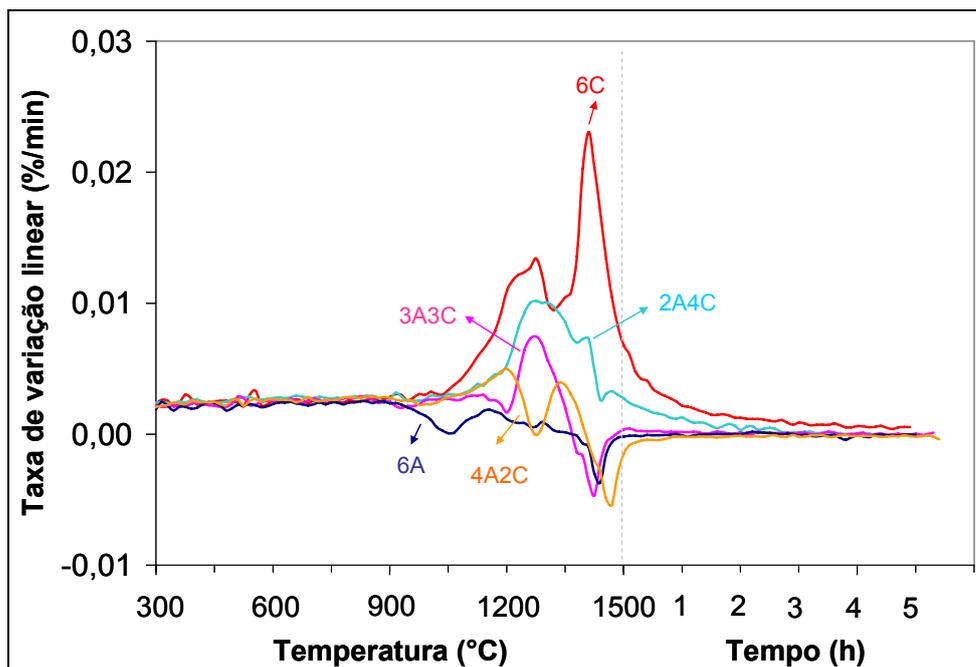


Figura 4.76 - Taxa de expansão de concretos alumina-magnésia contendo proporções distintas de cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH).

A mistura entre o cimento e a alumina hidratável gerou resultados interessantes quanto à resistência mecânica (Figura 4.77) e à porosidade aparente (Figura 4.78). Até 1300°C a presença de CAC foi mais eficaz para as propriedades mecânicas, já que a alumina hidratável apresenta baixa resistência em temperaturas próximas a 1000°C, requerendo tempo e temperatura de sinterização para novamente apresentar bons resultados. Deste modo, até esta temperatura, quanto maior o teor de CAC presente, maior foi a resistência mecânica do material. Entretanto, em 1500°C, percebeu-se que a sinterização propiciada pela presença de alumina hidratável e o controle de expansão gerado, resultou em melhor resistência mecânica para as misturas de AH-CAC quando comparados aos concretos com adição isolada de cimento ou alumina hidratável, independentemente da proporção utilizada. Tais resultados estão de acordo com a menor porosidade aparente gerada a 1500°C para estes materiais. Adicionalmente, as curvas da variação linear dimensional em função da temperatura de queima (Figura 4.79) também

indicaram a possibilidade de controle da expansão por meio do uso de alumina hidratável, garantindo a obtenção de concretos de maior estabilidade dimensional.

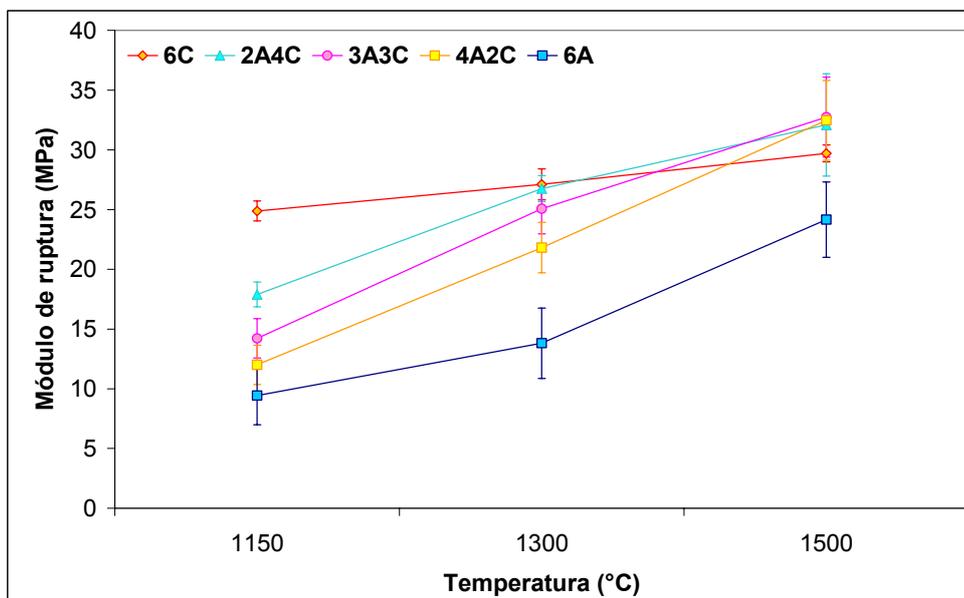


Figura 4.77 - Resistência mecânica de concretos alumina-magnésia contendo proporções distintas de cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH).

Uma alternativa adicional para o controle da expansão é o uso de um cimento de aluminato de cálcio com menor teor de CaO (20%-p). A Figura 4.80 apresenta as curvas de expansão cimentos contendo 70 %-p de alumina (C70) ou 80 %-p de alumina (C80). O nível de expansão obtido para o CAC contendo menos CaO (20%-p) foi aproximadamente metade daquele encontrado no CAC com maior teor de CaO (30%-p). Tal aspecto está principalmente associado à menor quantidade de CA_6 formado, como indicam as micrografias da Figura 4.81, após sinterização a 1500°C. Apesar do menor teor de CaO e da ausência de expansão associada ao hexaluminato de cálcio, o concreto contendo o C80 também apresentou uma penetração de agulhas de CA_6 nas aluminas tabulares, mas de menor tamanho quando comparado ao C70.

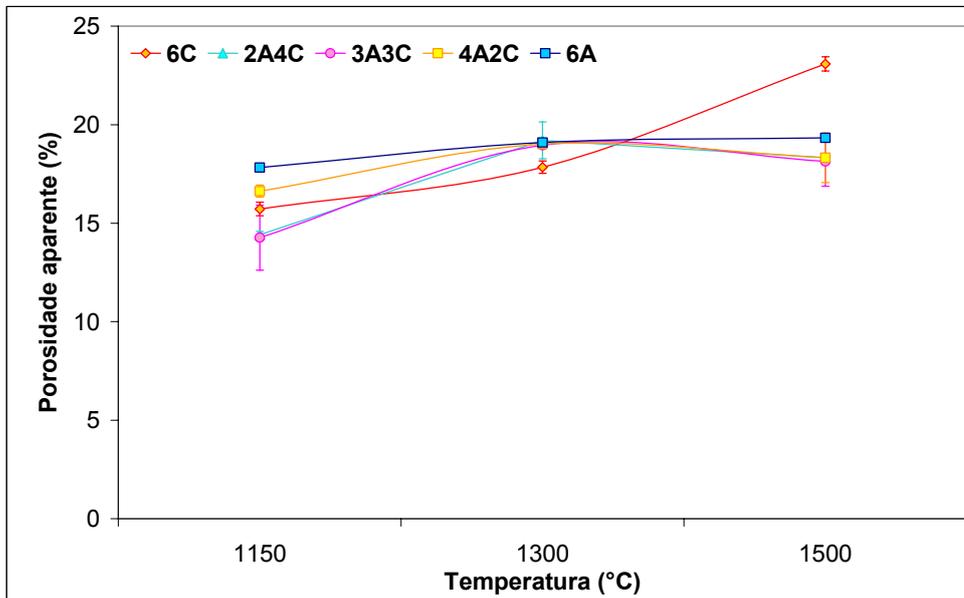


Figura 4.78 - Porosidade aparente de concretos alumina-magnésia contendo proporções distintas de cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH).

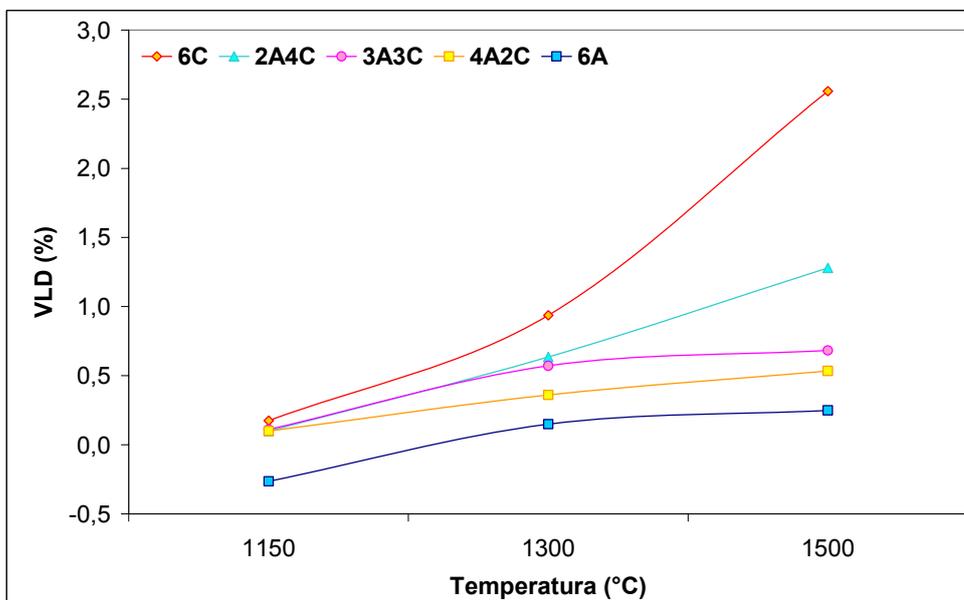


Figura 4.79 - Variação linear dimensional (VLD) de concretos alumina-magnésia contendo proporções distintas de cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH).

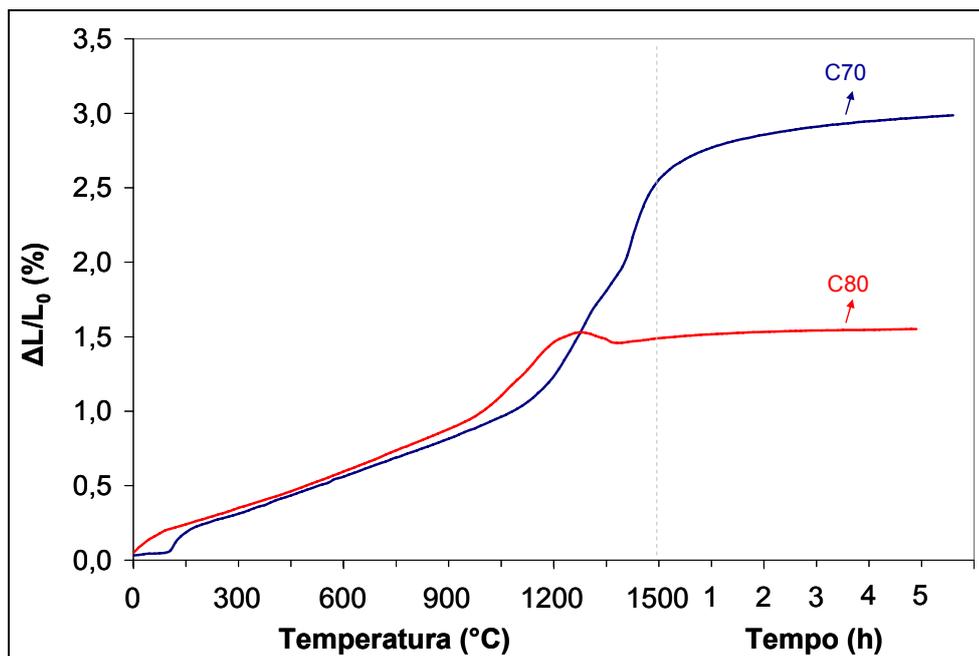


Figura 4.80 - Variação dimensional de concretos alumina-magnésia contendo fontes distintas de cimento de aluminato de cálcio (70 ou 80 %-p alumina).

Complementarmente a estas análises, as taxas de expansão para estes dois tipos de cimento (Figura 4.82) indicam a ausência de um pico evidente associado ao CA_6 para o concreto contendo o C80, possivelmente devido à sinterização que este tipo de CAC pode propiciar. Outro aspecto perceptível é a menor taxa de expansão relacionada à espinelização para o C80, em decorrência da maior quantidade de alumina fina presente advinda do próprio CAC. Este resultado está em sintonia aos apresentados por Jono e co-autores [109], indicando a redução da expansão linear com o uso de aluminas de menor tamanho de grão. Nestas curvas ficaram ainda evidentes dois picos distintos de expansão na faixa de temperatura de formação do espinélio. Tal aspecto pode ser explicado conforme Díaz et al. [120], que indicou uma formação secundária de espinélio decorrente da reação da alumina com a fração grosseira de MgO.

Com relação à resistência mecânica (Figura 4.83), apesar dos melhores resultados a 1150 e 1300°C para o C70, ambos os ligantes apresentaram praticamente o mesmo desempenho a 1500°C. Entretanto, duas vantagens

associadas ao C80 são: (i) a menor expansão propiciada pelo sistema e (ii) a menor porosidade aparente do concreto contendo este cimento (Figura 4.84), o que pode auxiliar para o aumento da resistência à infiltração por escórias.

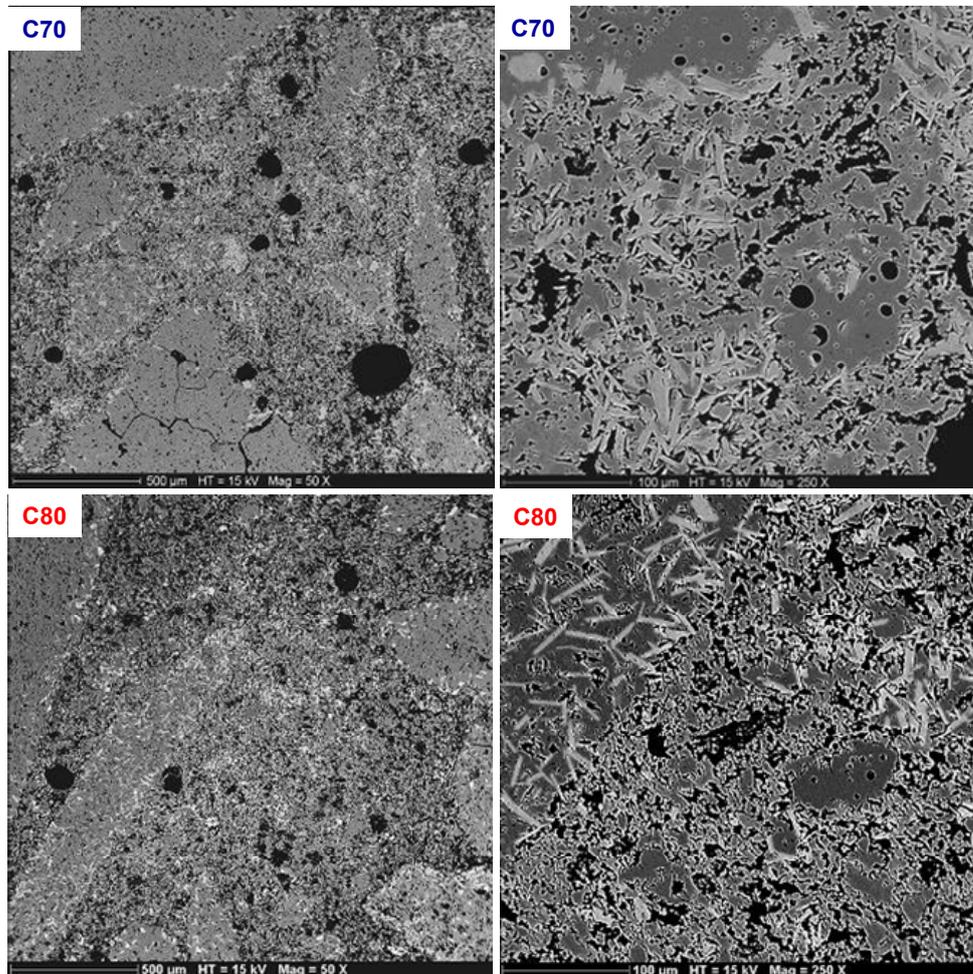


Figura 4.81 - Microestruturas dos concretos alumina-magnésia contendo fontes distintas cimento de aluminato de cálcio (70 ou 80 %-p alumina) - após sinterização à 1500°C por 5 horas.

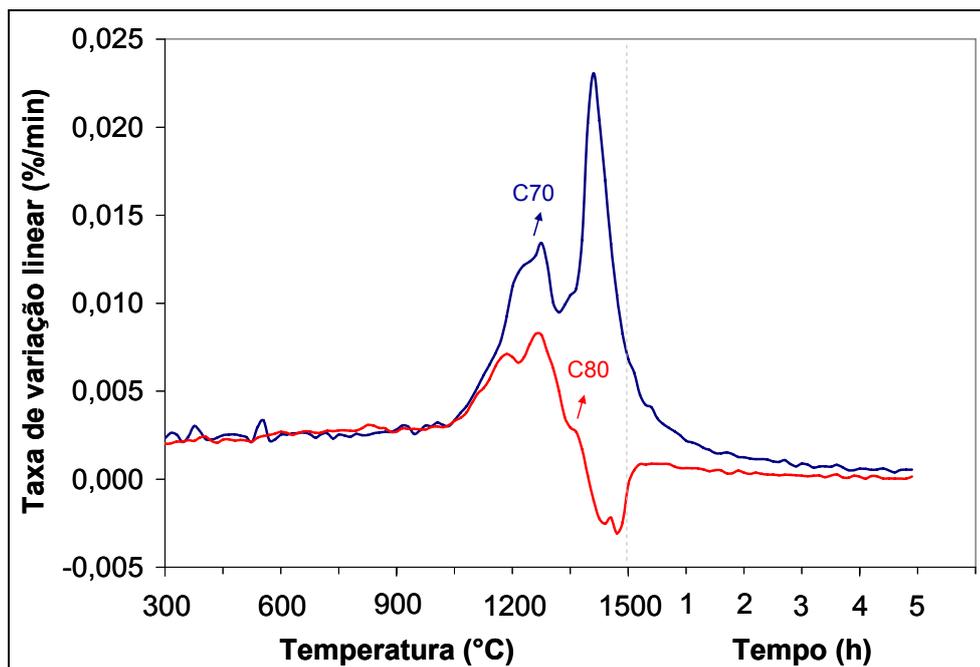


Figura 4.82 - Taxa de expansão de concretos alumina-magnésia contendo fontes distintas cimento de aluminato de cálcio (70 ou 80 %-p alumina).

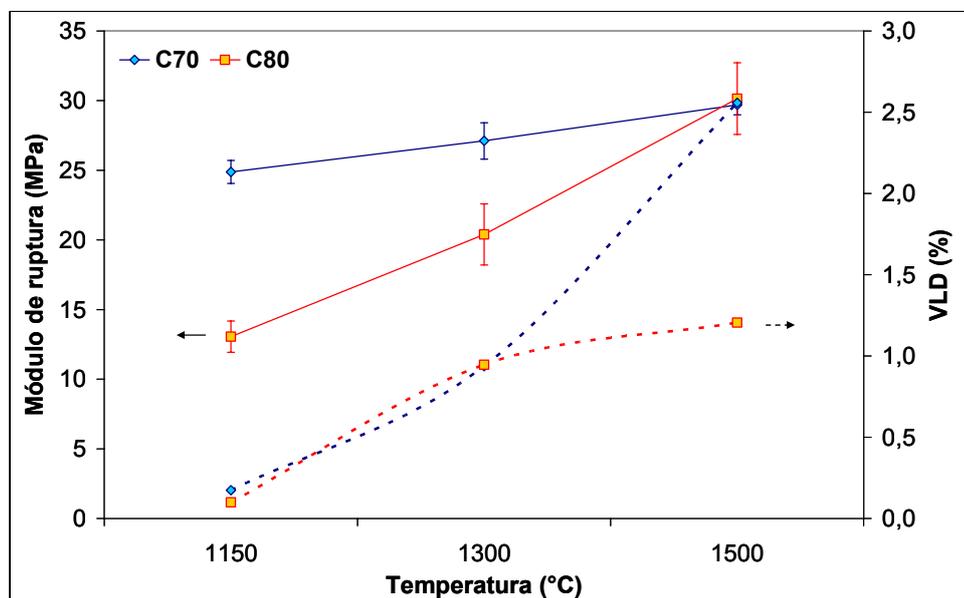


Figura 4.83 - Resistência mecânica e variação linear dimensional (VLD) de concretos alumina-magnésia contendo fontes distintas cimento de aluminato de cálcio (70 ou 80 %-p alumina).

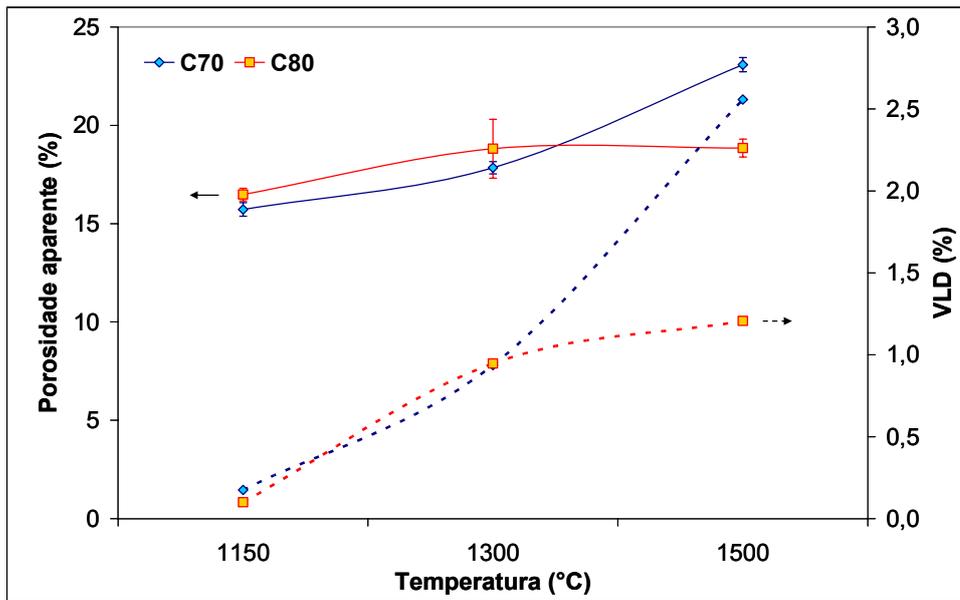


Figura 4.84 - Porosidade aparente e variação linear dimensional (VLD) de concretos alumina-magnésia contendo fontes distintas cimento de aluminato de cálcio (70 ou 80 %-p alumina).

4.5.6 Fonte de magnésia

O aumento do tamanho de grão da magnésia (sínter M95) resultou em maior expansão térmica, como apresenta a Figura 4.85. Este efeito pode estar relacionado aos seguintes aspectos: (i) uma grande quantidade de formação de poros, devido à difusão do MgO e (ii) a diferença no teor de CA_6 formado. O primeiro item pode ser explicado de acordo com Nakagawa [90] e Kiyota [93], que afirmam que a difusão da magnésia em grãos de alumina durante a espinelização resulta em elevada expansão em concretos alumina-magnésia, uma vez que, para manter a eletroneutralidade, a difusão do Mg^{+2} é mais rápida que do Al^{+3} .

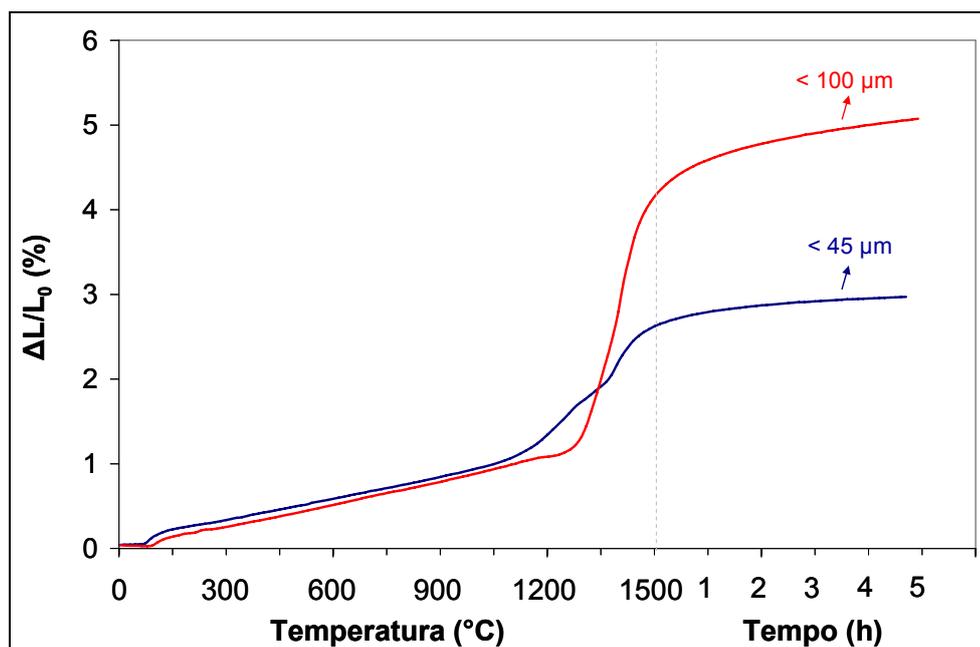


Figura 4.85 - Variação dimensional de concretos alumina-magnésia contendo magnésias de tamanhos de grão distintos (M95 - < 45 e < 100 μm)].

A derivada das curvas de expansão destacou o efeito do uso de grãos grosseiros de magnésia, resultando em um maior pico na taxa de expansão do espinélio (Figura 4.86). O primeiro pico detectado nestas curvas se relaciona à formação de espinélio *in-situ*, enquanto o segundo se refere à reação de CA₆. Nesta figura, pode-se observar também um atraso na espinelização para grãos grosseiros de MgO, já que o primeiro pico se iniciou à ~ 1000°C para o sínter M95 < 45 μm e à 1200°C para o sínter M95 < 100 μm. Esta diferença na cinética de reação é representada na Figura 4.87, pela maior difusão do MgO observada para a fonte de MgO fina, após queima a 1300°C. Um importante aspecto observado nestas micrografias é o mecanismo de formação de espinélio por template [99], indicando que tal fase assume a mesma morfologia da alumina. No entanto, para magnésias grosseiras, o espinélio também foi detectado na borda de grãos de MgO, devido à sua menor habilidade de dissolução. Estes resultados estão em sintonia com aqueles apresentados por Soudier [101].

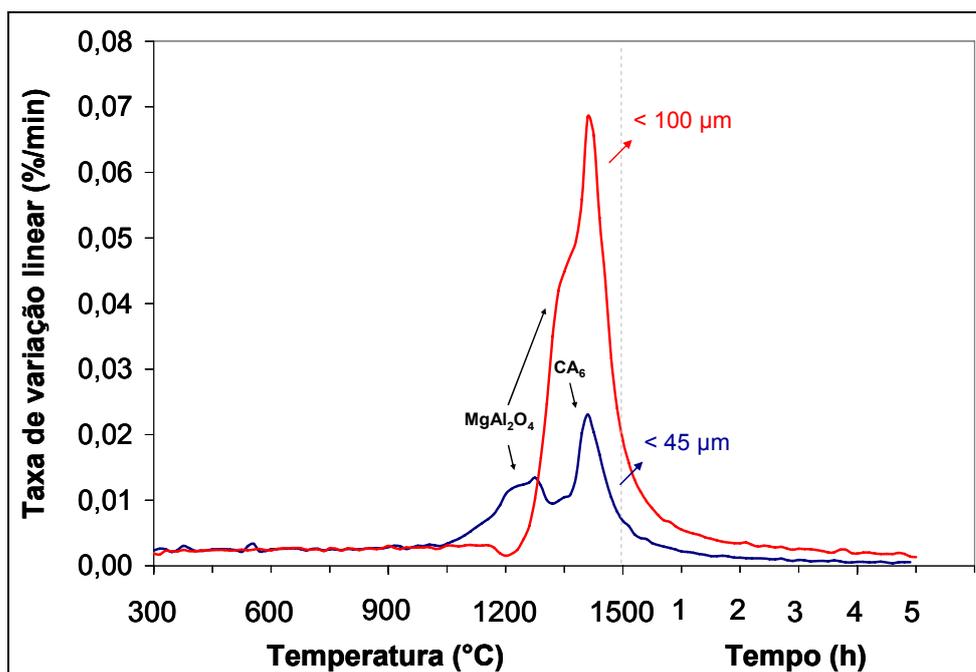


Figura 4.86 - Taxa de expansão de concretos alumina-magnésia contendo magnésias de tamanhos de grão distintos (M95 - < 45 e < 100 μm).

Como consequência da sua expansão excessiva, a amostra contendo MgO grosseiro apresentou queda na resistência mecânica e aumento na porosidade aparente (Figura 4.88a e 4.88b) entre 1300 e 1500°C, que é a faixa de temperatura de formação de espinélio e CA_6 . Uma grande quantidade de trincas superficiais também foi observada, após queima a 1500°C. Para entender se estas trincas foram formadas durante o aquecimento (devido às fases expansivas) ou no resfriamento (associadas com os distintos coeficientes de expansão térmica entre as fases desenvolvidas), a expansão final do teste de sinterabilidade assistida (TSA) foi comparada com a variação linear dimensional (VLD) após queima a 1500°C, como indica a Figura 4.89a. O concreto contendo a fonte de magnésia fina resultou em um valor de TSA próximo à VLD. No entanto, o material contendo MgO grosseiro resultou em $TSA < VLD$, indicando que provavelmente as trincas foram formadas durante o resfriamento. Este resultado é comprovado pela Figura 4.89b, que apresenta uma trinca de resfriamento típica, detectada nesta amostra após queima a 1500°C.

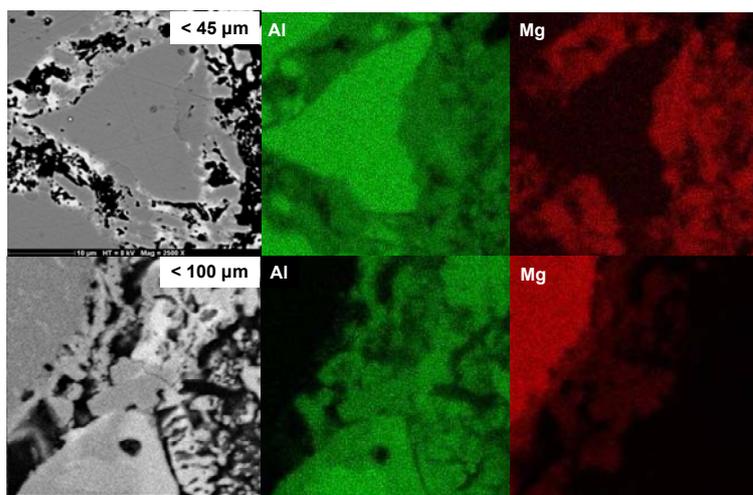


Figura 4.87 - Difusão do Mg^{+2} para concretos alumina-magnésia contendo magnésias de tamanhos de grão distintos (< 45 e $< 100 \mu m$), queimados a $1300^{\circ}C$.

Para melhor entender estes resultados, análises quantitativas de DRX foram realizadas, para as amostras queimadas a 1150 , 1300 e $1500^{\circ}C$ (Tabela 4.2). Três características especiais são identificadas nesta tabela: (i) a formação mais rápida de espinélio para o sínter de MgO mais fino; (ii) a presença de MgO não reagido para o sínter grosseiro após queima a $1500^{\circ}C$ e (iii) o maior teor de CA_6 para o concreto contendo a fonte mais grosseira de MgO . O primeiro aspecto pode ser associado à expansão (VLD) um pouco maior observada após queima a 1150 e $1300^{\circ}C$ para a fonte fina de MgO (Figura 4.88), já que uma quantidade considerável de espinélio se formou. O segundo e terceiro itens são relacionados à maior VLD observada após queima a $1500^{\circ}C$ para o sínter grosseiro. Adicionalmente, o maior teor de CA_6 observado nesta composição está de acordo com um trabalho prévio de Ide e colaboradores [102].

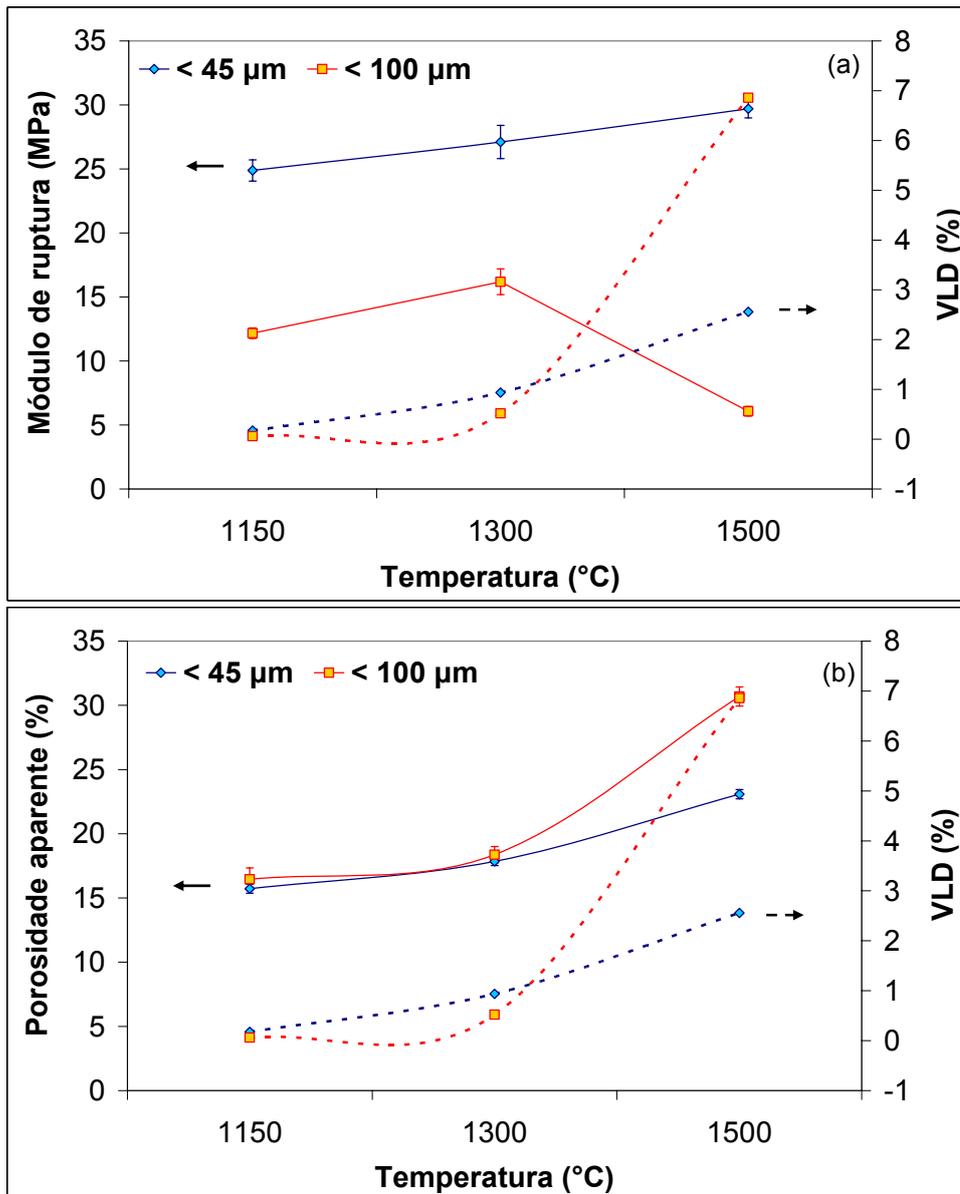


Figura 4.88 - a) Resistência mecânica x VLD e b) porosidade aparente x VLD de concretos alumina-magnésia contendo diferentes tamanhos de grão (M95 - < 45 e < 100 μm), após queima a 1500°C.

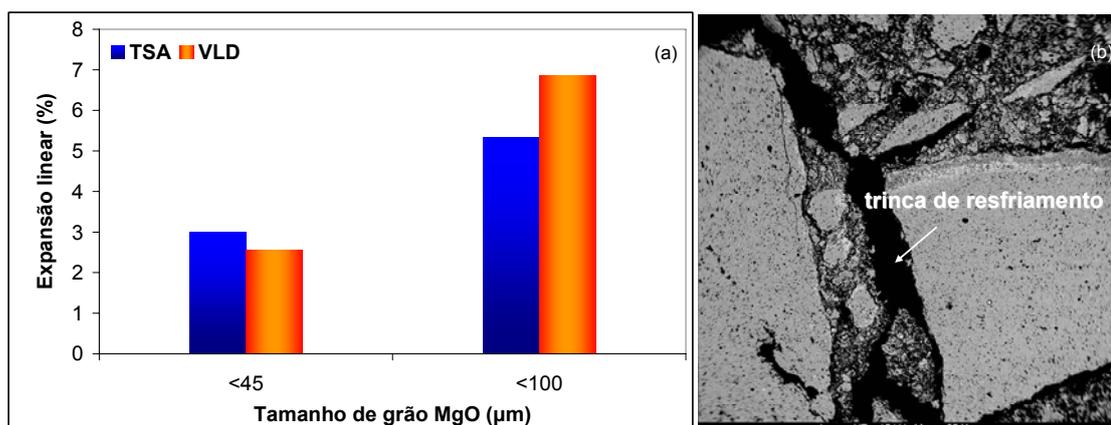


Figura 4.89 - a) Expansão linear em concretos alumina-magnésia (TSA x VLD) contendo diferentes tamanhos de grão (M95 - < 45 e < 100 μm) e b) trinca de resfriamento para a amostra contendo o sínter mais grosseiro (< 100 μm), após queima à 1500°C.

Tabela 4.2 - Análises quantitativas de DRX de concretos alumina-magnésia contendo diferentes tamanhos de grão (M95 - < 45 e < 100 μm), sinterizadas em temperaturas distintas por 5 horas.

Fases	Magnésia		Espinélio		CA ₆	
	< 45	< 100	< 45	< 100	< 45	< 100
1150°C	3	6	10	0	-	-
1300°C	1	6	16	4	-	-
1500°C	0	2	21	16	14	16

A mudança do tamanho de grão do MgO nas composições alumina-magnésia afetou de forma relevante as fases desenvolvidas em temperaturas elevadas e sua distribuição pelo concreto. A Figura 4.90 apresenta as diferentes microestruturas obtidas após queima a 1500°C. A composição contendo magnésia fina apresentou alumina, espinélio (77 %-p Al₂O₃ - 23 %-p MgO) e CA₆, que são as fases tradicionalmente esperadas para este sistema [113]. No entanto, a composição contendo MgO grosseiro é composta de alumina, magnésia, CA₆, espinélio (70 %-p Al₂O₃ - 30 %-p MgO), forsterita

(Mg_2SiO_4) e possivelmente monticelita ($CaMgSiO_4$). Esta composição contendo magnésia grosseira apresentou uma microestrutura com poros grandes e trincas, responsáveis por sua elevada expansão.

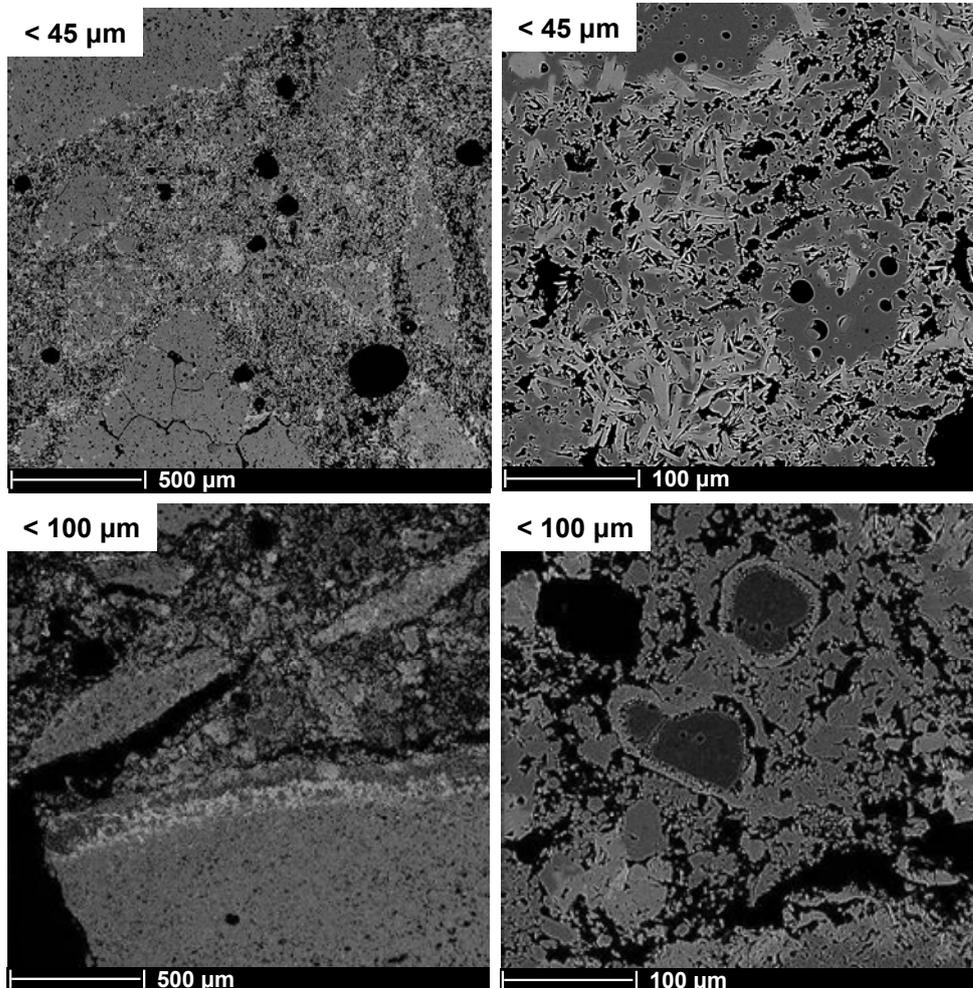


Figura 4.90 - Microestruturas de concretos alumina-magnésia contendo diferentes tamanhos de grãos, após queima a 1500°C.

No concreto contendo o sínter < 100 μm, fases como a forsterita, espinélio e monticelita foram observadas na borda de diversos grãos de magnésia que reagiram parcialmente (Figura 4.91). De acordo com Cunha-Duncan e Bradt [107] a formação de forsterita é viável e, sob um ponto de vista termodinâmico, até mais favorável que a de espinélio. Para confirmar este estudo, simulações termodinâmicas foram realizadas e a energia livre de Gibbs

foi calculada para a formação destas três fases em temperaturas distintas (Figura 4.92).

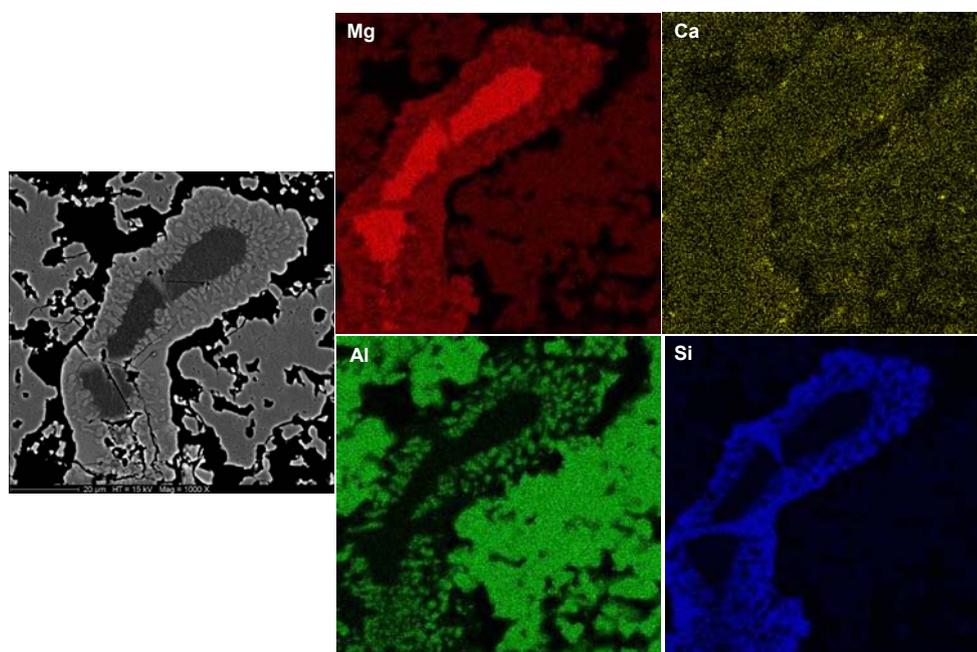


Figura 4.91 - Camadas de forsterita (Mg_2SiO_4), espinélio ($MgAl_2O_4$) e monticelita ($CaMgSiO_4$) ao redor de um grão de MgO, para o concreto contendo a magnésia grosseira (M95 < 100 μm), queimado a 1500°C.

A razão CaO/SiO_2 (C/S) da fonte de magnésia e a cinética de reação mais lenta para o MgO mais grosseiro são importantes para o entendimento das formações de forsterita e monticelita apenas neste tipo de magnésia. A razão C/S da fonte de MgO selecionada é de 0,37, o que resulta, conforme Landy [21], em monticelita e forsterita como fases minerais acessórias. Diferentemente da fonte de magnésia fina, que facilmente se dissolve e reage com a alumina produzindo espinélio, na fonte grosseira a dissolução é menor, retardando a espinelização e propiciando tempo para a interação magnésia-alumina-sílica-cálcia. A camada composta por estas fases inibe a continuidade da reação da parte interna do grão de MgO, resultando em grãos de magnésia remanescentes, mesmo após queima a 1500°C. Esta característica especial da composição exemplifica a complexidade de concretos refratários, já que a

variação do tamanho de grão de apenas um dos componentes do material provocou forte efeito na microestrutura após a sinterização, alterando as propriedades do material.

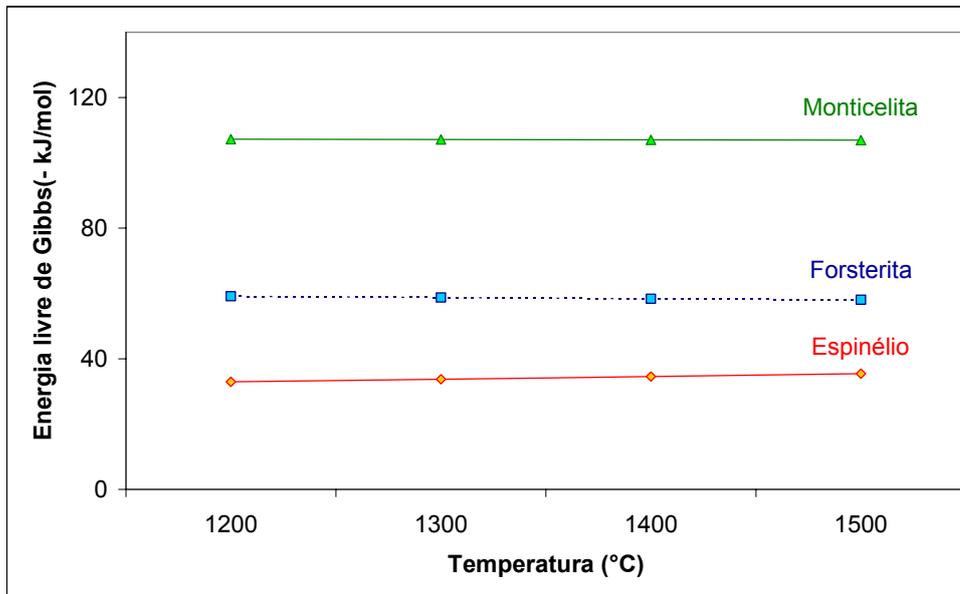


Figura 4.92 - Energia livre de Gibbs em função da temperatura, para a formação de espinélio, forsterita e monticelita (FactSage - UFSCar - FAI).

Este efeito microestrutural evidentemente refletiu em propriedades como a resistência ao choque térmico e à fluência. Com relação ao dano por choque térmico (Figura 4.93), devido à maior quantidade de poros, ao maior teor de CA_6 gerado e à presença de fases como a magnésia e a forsterita (que possuem elevados coeficientes de expansão térmica quando comparados à alumina e ao espinélio que, então, auxiliariam na geração de microtrincas) poderia se esperar um melhor desempenho para o sínter mais grosseiro ($M95 < 100 \mu m$), após sinterização à $1500^\circ C$. No entanto, tal resultado não foi confirmado em decorrência dos elevados tamanhos de poros observados neste material e da possibilidade de coalescência de trincas devido à expansão excessiva (Figura 4.90), também confirmado pela baixa rigidez do sistema.

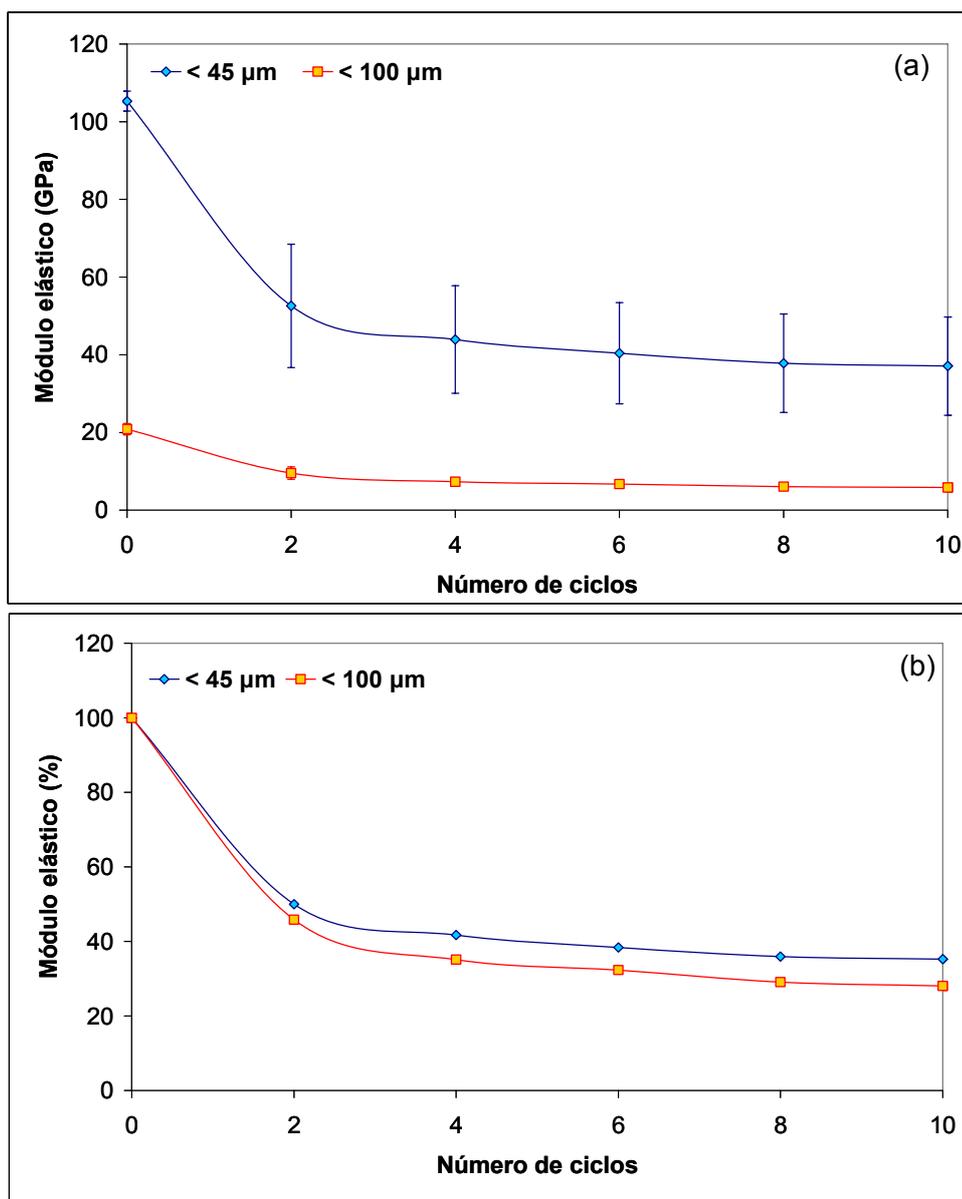


Figura 4.93 - Redução do módulo elástico dos concretos alumina-magnésia contendo magnésias de tamanhos de grãos distintos (M95 - < 45 e < 100 μm), submetidas a ciclos de choque térmico: (a) valor absoluto e (b) valor percentual do módulo elástico (E) [140].

Quanto à resistência à fluência, a adição de grãos grosseiros deveria ser favorável. Contudo, como um grande número de trincas foi desenvolvido e devido à formação de monticelita, a obtenção da curva de fluência para a composição contendo a magnésia grosseira (M95 < 100 μm) contendo 1%-p de

microsílica não pôde ser obtida. Mesmo com a diminuição do teor de sílica (de 1 para 0,5 %-p), o que reduziu a porosidade aparente e a expansão (como será analisado posteriormente), a resistência à fluência continuou sendo inferior a dos concretos contendo a fonte de MgO fina (M95 < 45 μm), tanto para 1 quanto para 0,5 %-p de microsílica, como indica a Figura 4.94.

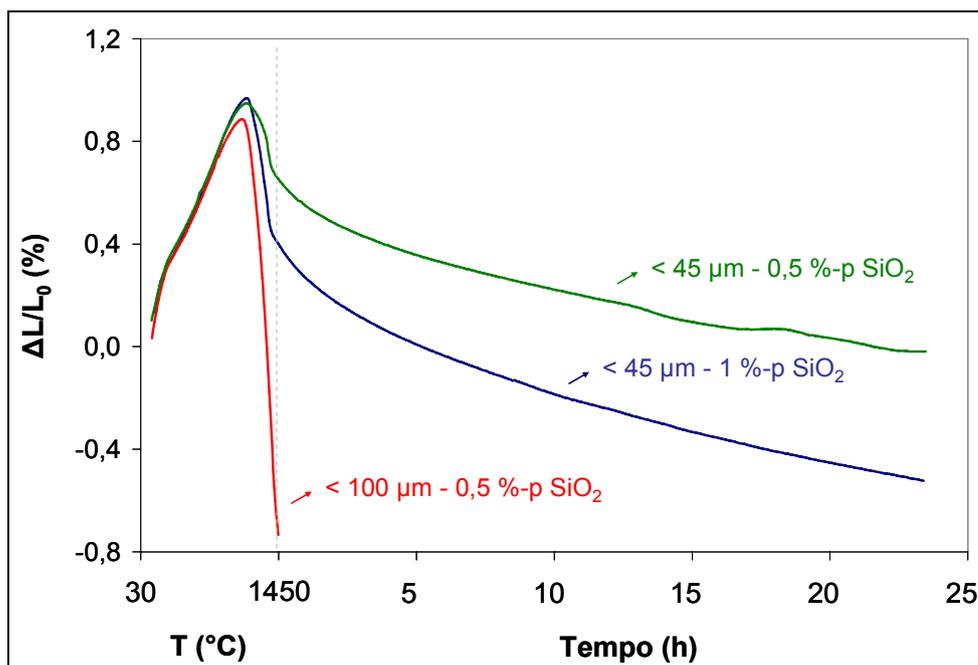


Figura 4.94 - Resistência à fluência dos concretos alumina-magnésia contendo magnésias de tamanhos de grãos distintos (M95 - < 45 e < 100 μm), contendo 0,5 ou 1 %-p de microsílica.

Outro aspecto que alterou a expansão dos concretos alumina-magnésia foi a pureza do MgO. Para tal análise, foram realizados estudos comparativos envolvendo fontes de magnésia de mesmo tamanho de grão (< 45 μm) e purezas distintas, o M95 (95%-p MgO) e o M98 (98%-p MgO). A Figura 4.95 indica uma maior expansão linear para o sínter de maior pureza. Dois aspectos podem estar associados a este resultado: (i) já que o sínter de maior pureza possui maior teor de magnésia, a quantidade de espinélio formada foi superior, resultando em maior expansão e (ii) como o teor de líquido (SiO_2 e CaO) é superior para o sínter de menor pureza, mais rápida foi a formação de espinélio

e menor a quantidade de alumina disponível para a formação de CA_6 , gerando menor expansão final. Estas hipóteses são reforçadas pela curva da taxa de expansão (Figura 4.96), visto que o pico de CA_6 obtido foi superior para o M98 (indicando atraso na espinelização *in-situ* ou maior formação de CA_6), e também pela quantificação das fases por DRX, após queima a 1500°C . Enquanto o sínter M95 apresentou 21 %-p de espinélio e 14 %-p de CA_6 , os valores obtidos para o sínter M98 foram de 22 %-p de espinélio e 16 %-p de CA_6 . A microscopia eletrônica de varredura também indicou visualmente uma maior intensidade de formação de CA_6 , para o sínter M98, após sinterização a 1500°C por 5 horas (Figura 4.97).

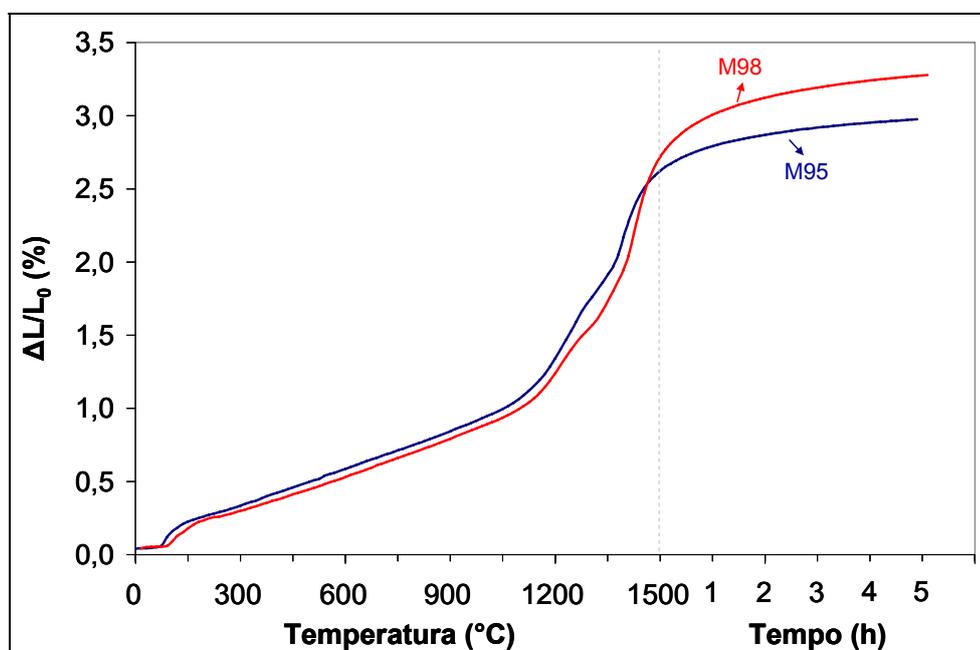


Figura 4.95 - Variação dimensional em função da temperatura e tempo, para os concretos alumina-magnésia contendo fontes de magnésia com purezas distintas.

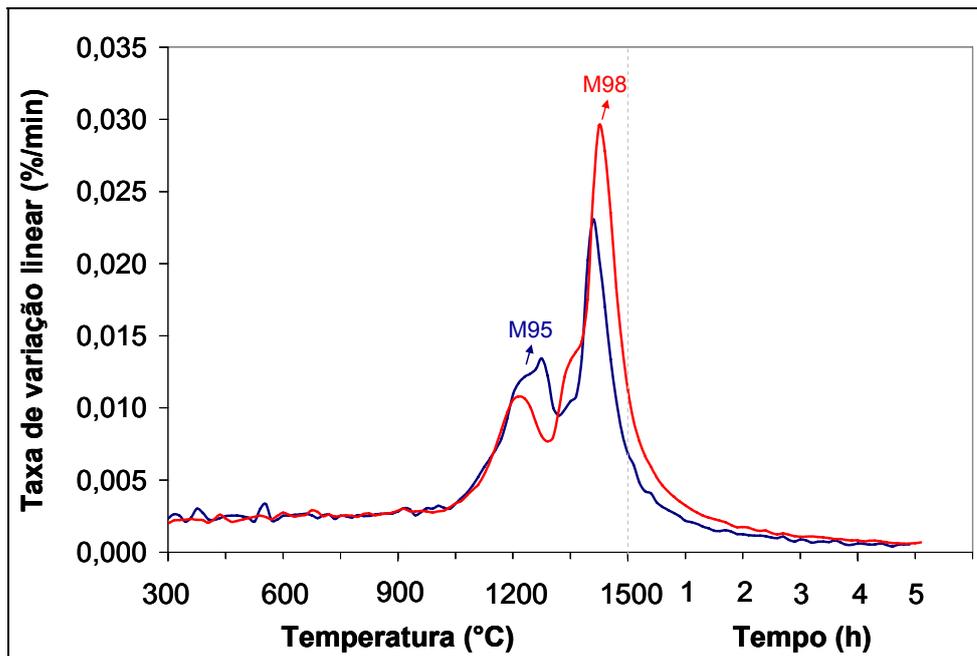


Figura 4.96 - Taxa de variação dimensional em função da temperatura e tempo, para os concretos alumina-magnésia contendo fontes de magnésia com purezas distintas.

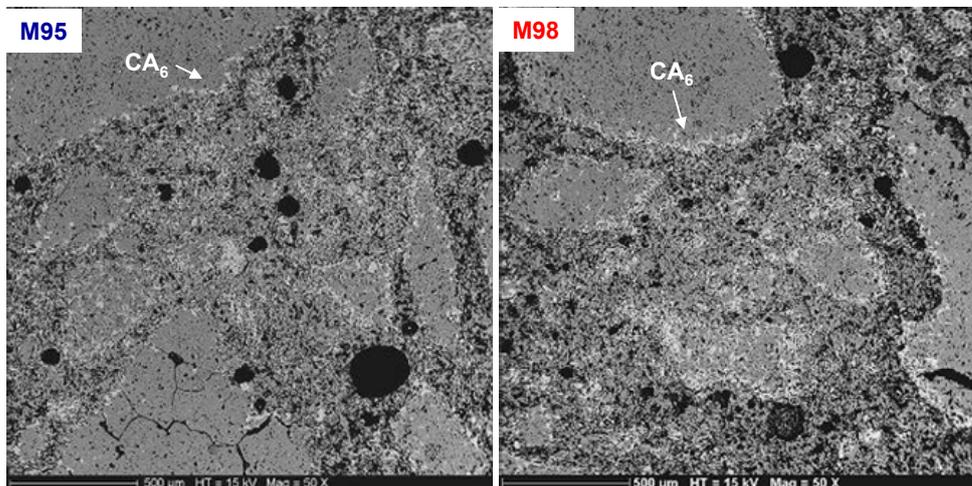


Figura 4.97 - Microestruturas de concretos alumina-magnésia contendo MgO de purezas distintas, após queima a 1500°C (maior intensidade de agulhas de CA_6 para o concreto contendo o MgO M98).

Devido a maior expansão e formação de CA_6 , a resistência mecânica do sínter M98 se manteve constante em função da temperatura (Figura 4.98). Quanto à porosidade aparente, não foram notadas diferenças significativas para os dois sínteres testados (Figura 4.99).

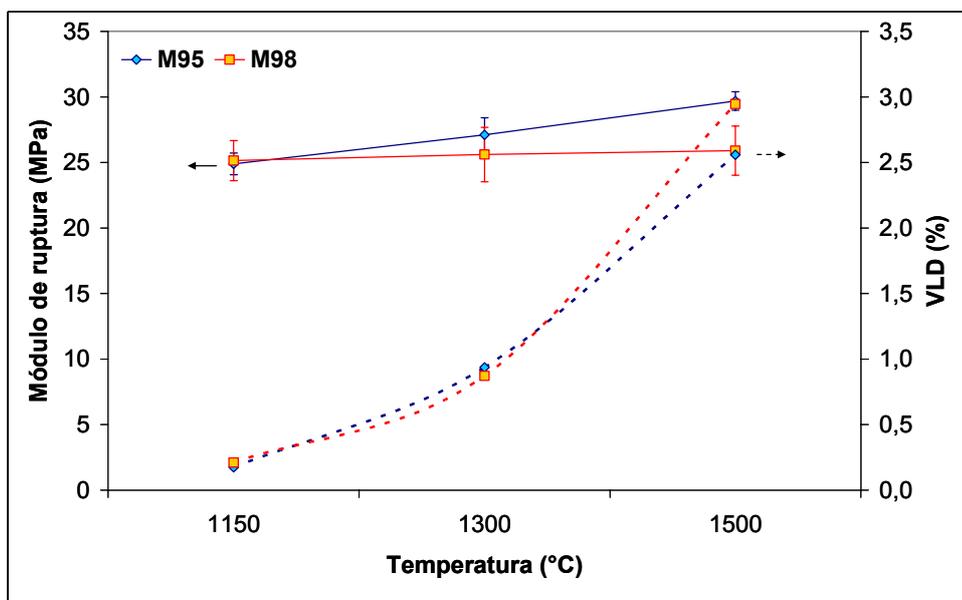


Figura 4.98 - Resistência mecânica e variação linear dimensional após queima em três temperaturas distintas (1150, 1300 e 1500°C), para os concretos alumina-magnésia contendo fontes de magnésia com purezas distintas.

O efeito do tamanho de grão para o sínter de magnésia M98 também foi avaliado, nas frações granulométricas $< 45 \mu\text{m}$ e $< 5 \mu\text{m}$. Assim como para o M95, a redução do tamanho de grão resultou em menor expansão final, como a Figura 4.100 apresenta. Este resultado está possivelmente associado à geração de poros menores, conforme analisado por Kiyota [93]. Outro aspecto semelhante ao observado no M95 foi a menor formação de CA_6 para o sínter M98 $< 5 \mu\text{m}$ (14 %-p) em relação ao M98 $< 45 \mu\text{m}$ (16 %-p), devido à maior disponibilidade de alumina fina para a obtenção de hexaluminato de cálcio no sínter mais grosseiro por possuir uma espinelização atrasada [102].

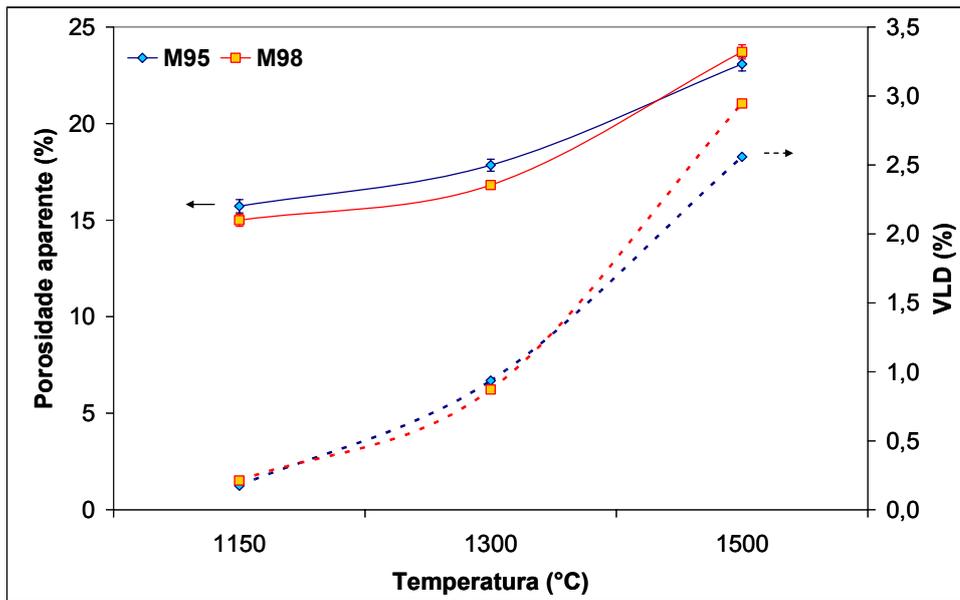


Figura 4.99 - Porosidade aparente após queima em três temperaturas distintas (1150, 1300 e 1500°C), para os concretos alumina-magnésia contendo fontes de magnésia com purezas distintas.

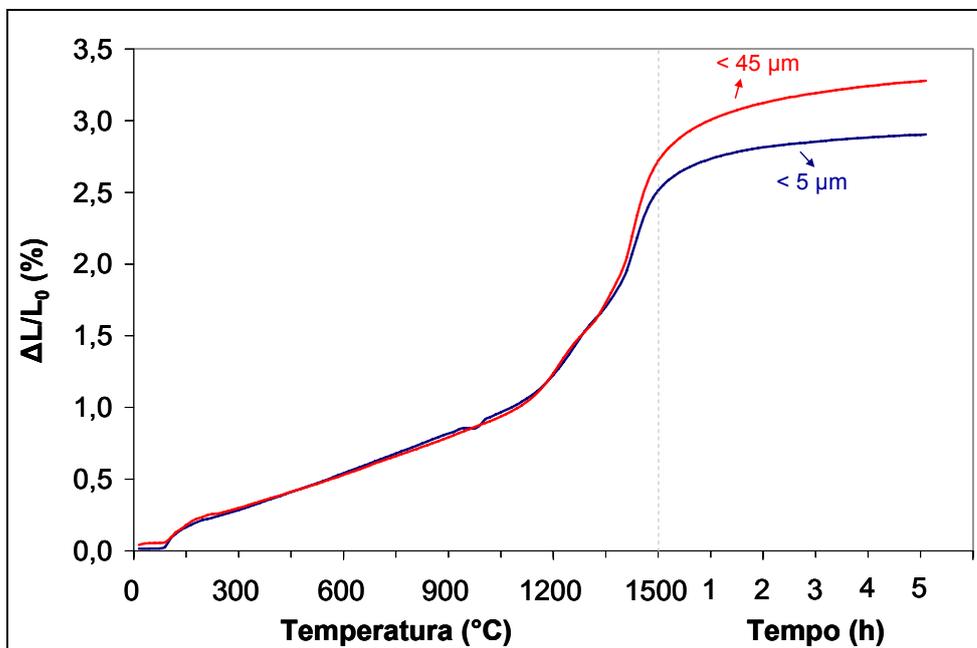


Figura 4.100 - Expansão linear em função da temperatura e tempo, para os concretos alumina-magnésia contendo fontes de magnésia (M98) com distintos tamanhos de grão.

Complementarmente, a taxa de variação linear indicou um menor pico associado à formação de CA_6 para o sínter mais fino (Figura 4.101), em sintonia com os resultados de DRX. O uso do sínter micronizado ($< 5 \mu\text{m}$) apresentou vantagens com relação a resistência mecânica e a porosidade aparente (Figuras 4.102 e 4.103), devido à sua menor expansão e menor teor de CA_6 .

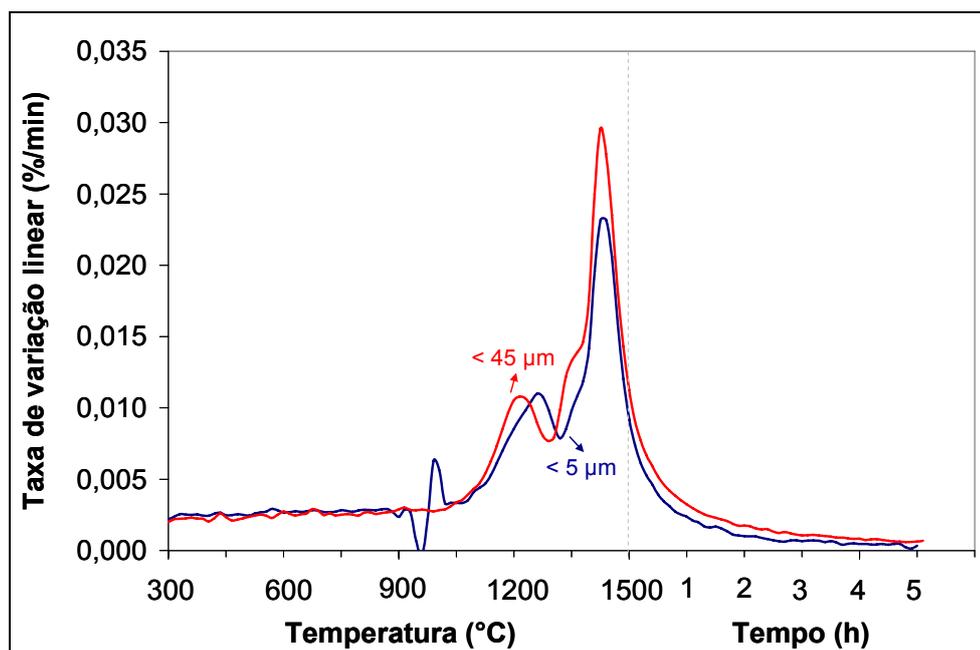


Figura 4.101 - Taxa de variação dimensional em função da temperatura e tempo, para os concretos alumina-magnésia contendo fontes de magnésia (M98) com distintos tamanhos de grão.

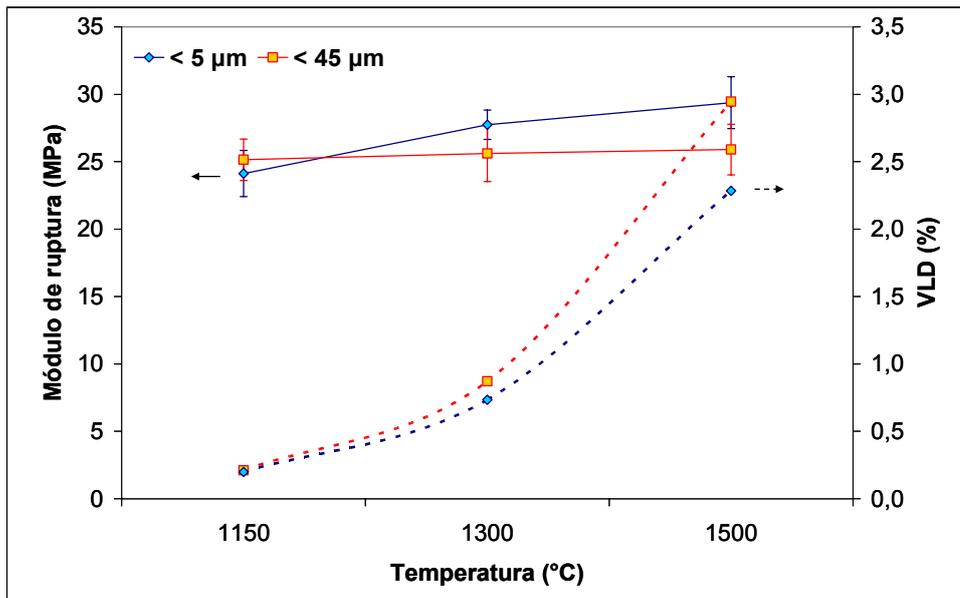


Figura 4.102 - Resistência mecânica e variação linear dimensional após queima em três temperaturas distintas (1150, 1300 e 1500°C), para os concretos alumina-magnésia contendo fontes de magnésia (M98) com distintos tamanhos de grão.

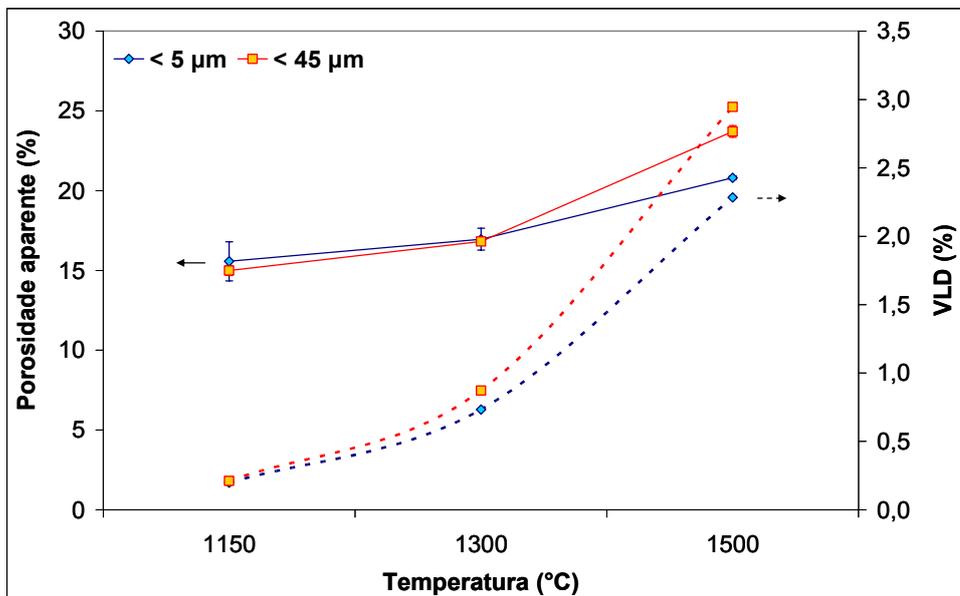


Figura 4.103 - Porosidade aparente após queima em três temperaturas distintas (1150, 1300 e 1500°C), para os concretos alumina-magnésia contendo fontes de magnésia (M98) com distintos tamanhos de grão.

4.5.7 Teor de microssílica

4.5.7.1 Composição contendo CAC e M95 < 45 µm

A Figura 4.104 apresenta as curvas de sinterabilidade assistida de concretos alumina-magnésia contendo 6 %-p de cimento de aluminato de cálcio (70%-p Al_2O_3) e 6 %-p de sínter M95 < 45 µm para teores distintos de sílica. Para as amostras com 0,25 e 0,5 %-p de SiO_2 , observa-se uma maior expansão final quando comparadas ao concreto sem SiO_2 (0%-p). No entanto, para a adição de 1 %-p de SiO_2 , percebe-se uma redução da expansão final do sistema. Sendo assim, foi possível ordenar a expansão de acordo com o teor de sílica, do seguinte modo: 0,25 = 0,5 > 1 > 0 %-p.

Na análise destas curvas de expansão, dois fenômenos devem ser considerados, uma vez que podem ocorrer simultaneamente: (i) fenômenos de expansão associados à formação de CA_2 , espinélio e CA_6 e (ii) retração relacionada à sinterização, principalmente devido à formação de fases líquidas, o que explica a redução da expansão final na amostra contendo 1%-p de SiO_2 .

Para destacar o efeito da formação de fases vítreas ensaios de resistência à fluência a 1450°C foram conduzidos. Os resultados obtidos indicaram claramente o aumento da deformação para maiores teores de sílica (Figura 4.105). Para as amostras contendo 0,5 e 1 %-p de SiO_2 , uma pré-deformação antes do tempo de patamar foi detectada. Considerando-se estes resultados, pode-se assumir que o teor de fase líquida acompanhou a seguinte ordem: 1 > 0,5 > 0,25 > 0 %-p SiO_2 . Conseqüentemente, esta foi mais uma evidência que a redução de expansão observada na amostra contendo 1%-p de sílica está relacionada a uma maior retração devido à sinterização.

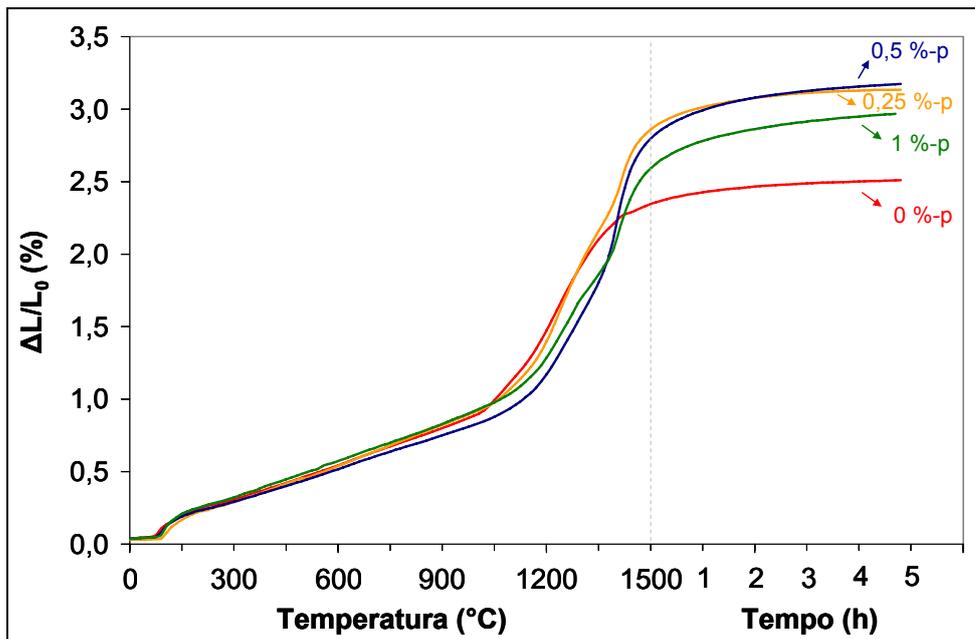


Figura 4.104 - Variação dimensional dos concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 45 μ m (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).

A taxa de expansão (derivadas das curvas de expansão) também indicou que fenômenos distintos ocorreram com a variação do teor de microsilica, como mostra a Figura 4.106. Neste gráfico, ao menos três picos principais podem ser observados. Dois deles se relacionam à formação de espinélio e de CA_6 , como inferido na seção 4.5.4. Devido à ocorrência na faixa de temperatura entre 900 e 1100°C, o primeiro deles pôde ser atribuído à formação de CA_2 .

Considerando-se apenas o pico de CA_2 , a amostra sem microsilica apresentou a maior taxa de expansão. Com exceção do concreto contendo 0,25 %-p de SiO_2 , este pico não foi evidente para maiores teores de sílica. Para a composição sem microsilica, uma vez que não houve competição entre a sílica e a alumina para reagir com o CaO, maior foi a disponibilidade de cálcio para a formação de CA_2 . Por outro lado, o aumento do teor de sílica resultou em uma maior interação entre a cálcio, a sílica e a alumina, reduzindo o pico de CA_2 para as amostras contendo 0,5 e 1 %-p de SiO_2 .

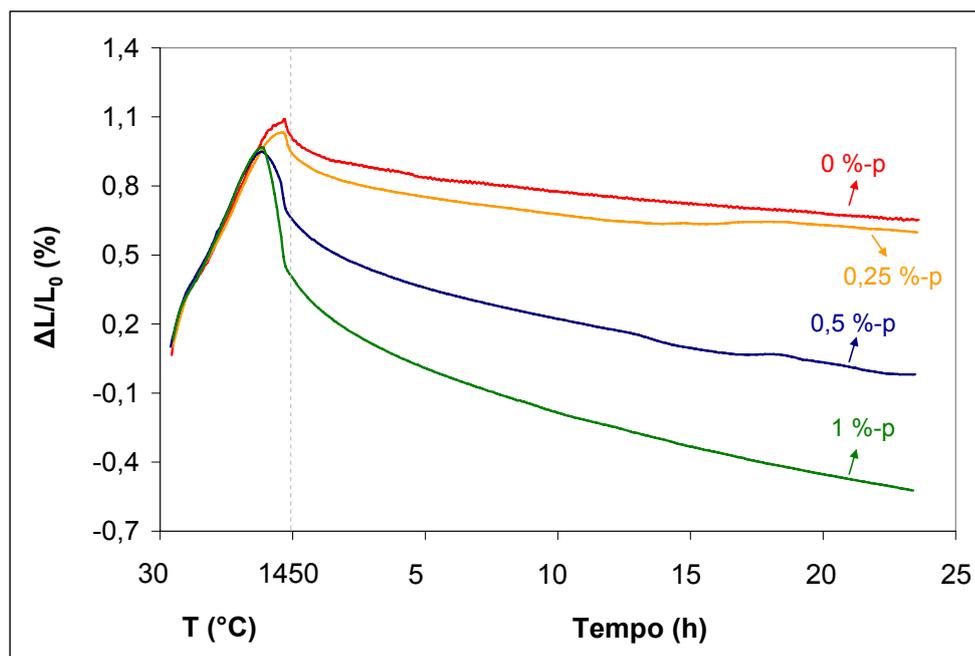


Figura 4.105 - Resistência à fluência dos concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 45 μm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).

Para entender o efeito da microsilica nos picos das taxas de expansão do espinélio e CA_6 , análises quantitativas de DRX foram realizadas (Figura 4.107). Primeiramente, é evidente que a microsilica auxiliou na energia de ativação da formação de espinélio, uma vez que 10%-p desta fase foi detectada para a amostra contendo 1 %-p de microsilica queimada a 1150°C. Já à 1300°C, todas as amostras contendo sílica apresentaram elevado teor de espinélio, atingindo 21 %-p desta fase após queima à 1500°C. Entretanto, para a composição sem microsilica, a taxa de formação de espinélio foi baixa e, após sinterização à 1500°C, apenas 18 %-p desta fase foi detectada. Estes resultados sugeriram que uma pequena parcela de magnésia não reagiu, uma vez que 21 %-p de espinélio era esperado devido à adição de 6 %-p de MgO.

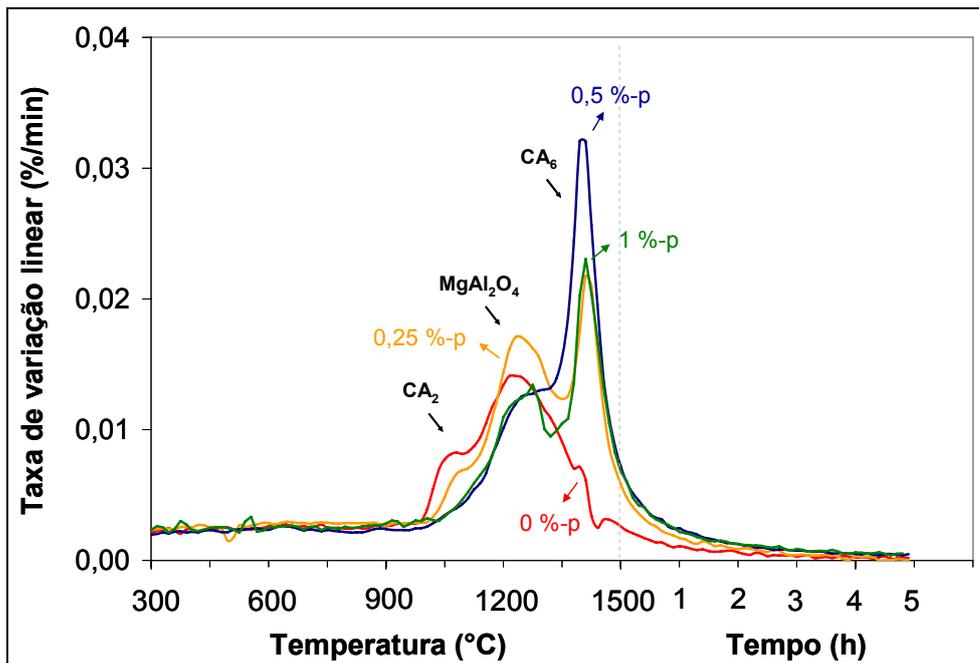


Figura 4.106 - Taxa de expansão de concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), $MgO < 45 \mu m$ (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).

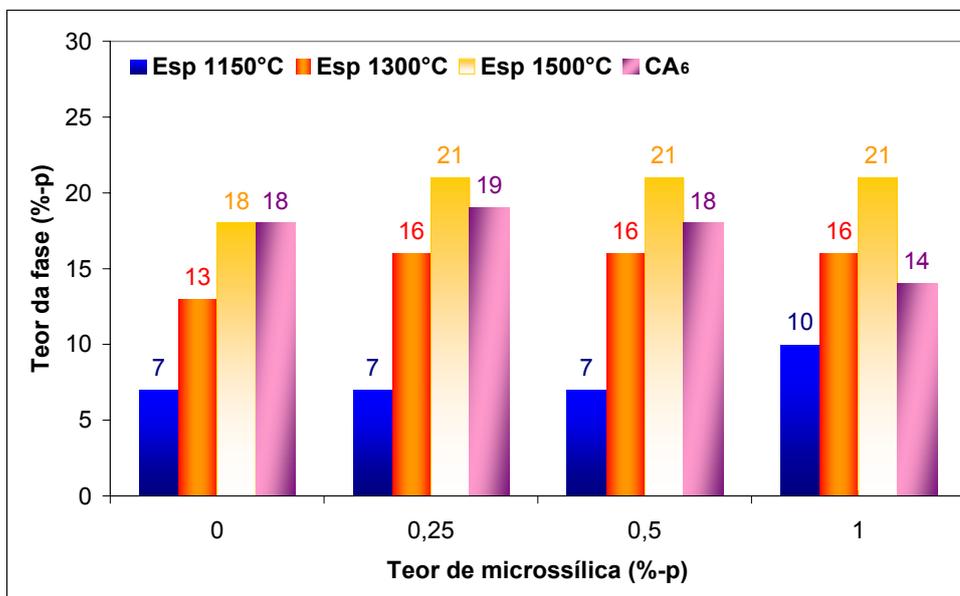


Figura 4.107 - Análise quantitativa de DRX de concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), $MgO < 45 \mu m$ (6 %-p) e

teores de microssílica distintos (0-1 %-p), após queima em temperaturas distintas.

As diferentes taxas observadas para os concretos contendo microssílica apresentaram uma relação direta com a composição do espinélio, como indica a Tabela 4.3. O aumento do teor de sílica resultou em um maior teor de alumina no espinélio formado. Este enriquecimento de alumina devido à presença de sílica está de acordo com Nandi et al. [112], que adicionalmente detectou retração para as composições com elevados teores de sílica.

Tabela 4.3 - Composição do espinélio em concretos alumina-magnésia contendo teores distintos de sílica (0 a 1 %-p), após queima à 1500°C.

Concretos	Composição	
	MgO (%-p)	Al₂O₃ (%-p)
0 %-p microssílica	26	74
0,25 %-p microssílica	26	74
0,5 %-p microssílica	25	75
1 %-p microssílica	23	77

Quanto às fases de aluminato de cálcio, o teor de CA₆ obtido foi praticamente o mesmo para as composições contendo 0, 0,25 e 0,5 %-p de SiO₂. No entanto, os valores quantificados de CA₆ não se aproximam do valor possível teórico (21 %-p para os 1,8 %-p de CaO disponíveis nas composições). Sendo assim, o CaO que não reagiu para formar CA₆ foi envolvido na formação de outras fases. Com relação ao CA₂, detectou-se tal fase por meio de MEV nas amostras contendo 0 e 0,25 %-p de SiO₂, inclusive após queima à 1500°C (Figura 4.108).

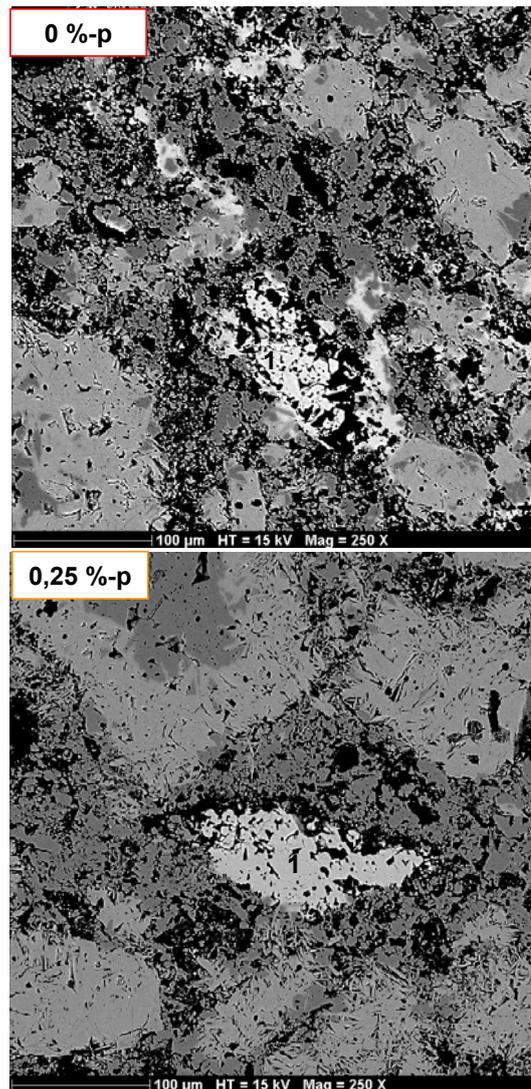


Figura 4.108 - Presença de CA_2 (1) nos concretos contendo 0 e 0,25 %-p de microsilica, após queima a 1500°C.

Para as amostras contendo 0,5 e 1 %-p de SiO_2 , o CA_2 não foi encontrado. Deste modo, pode-se assumir que a sílica reagiu com a cálcia, resultando em fases de baixa refratariedade do sistema ternário $Al_2O_3-SiO_2-CaO$. Este aspecto pode explicar porque o teor de CA_6 foi inferior para a amostra contendo 1 %-p de SiO_2 : para elevados teores de sílica, sua reação com o CaO aumenta, reduzindo a disponibilidade de cálcia para formação de CA_6 . Conseqüentemente, como o teor de espinélio foi o mesmo para as três amostras contendo sílica, a menor expansão do sistema contendo 1 %-p de

SiO₂ pôde ser atribuída a uma maior formação de fase líquida e menor formação de CA₆, o que também está de acordo com os resultados de fluência.

Considerando-se a Figura 4.106, pode-se notar que a microsilica apresentou funções opostas durante a formação de espinélio e CA₆. Elevados teores de sílica (0,5 e 1%-p) resultaram em baixas taxas de expansão do espinélio, o que está de acordo com a literatura, que indica a habilidade da sílica em acomodar tal reação [105]. A amostra sem microsilica não apresentou a maior taxa de expansão, pois seu teor final de espinélio foi inferior ao das demais composições contendo sílica. O concreto contendo 0,25 %-p de SiO₂ apresentou o maior pico de espinélio e gerou o mesmo teor de espinélio que nas amostras contendo 0,5 e 1%-p de SiO₂. Estes resultados indicam que mesmo uma pequena quantidade de sílica possibilita a máxima capacidade de formação de espinélio. Entretanto, para 0,25 %-p de sílica, a habilidade de acomodação é reduzida devido ao baixo teor de fase líquida presente.

Comparando-se os teores de 0, 0,25 e 0,5 %-p de sílica, uma maior intensidade do pico de CA₆ foi verificada com o aumento do teor de SiO₂. A redução de tal pico para a amostra com 1 %-p de SiO₂ foi atribuída ao menor teor de CA₆, como observado na análise quantitativa de DRX (Figura 4.107). Sendo assim, pode-se afirmar que houveram tendências opostas de ação de microsilica durante o desenvolvimento destas duas fases, já que o aumento em seu teor auxilia na acomodação da espinelização, mas não de CA₆.

Mesmo com um elevado teor de CA₆ (Figura 4.107), a amostra sem sílica apresentou um baixo pico na taxa de expansão de CA₆, devido ao seu crescimento de cristal equiaxial. A Figura 4.109 indica a distribuição do dialuminato de cálcio para os concretos contendo 0 e 1 %-p de microsilica, após queima por 5 horas a 1300°C. No caso de ausência de SiO₂, o CA₂ foi encontrado ao redor dos grãos de aluminas tabulares e não na matriz. De forma oposta, para a amostra contendo 1 %-p de SiO₂, o CA₂ foi observado na matriz do concreto. Este aspecto indica o efeito da sílica na difusão do Ca⁺² após sua dissolução no líquido. Deste modo, uma maior difusão do Ca⁺² é

observada com o aumento da microssilica, resultando na distribuição deste íon por toda a matriz.

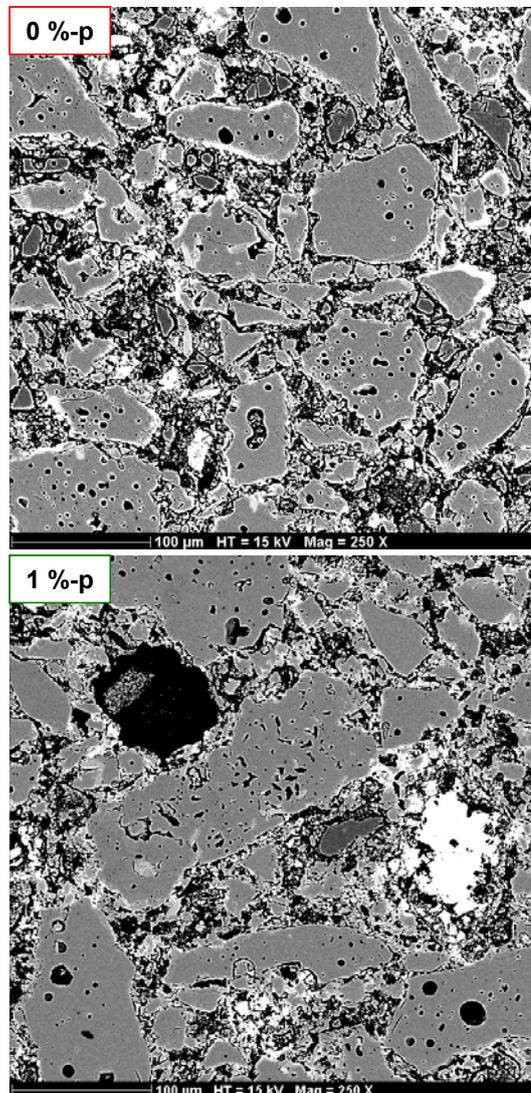


Figura 4.109 - Distribuição do CA_2 (fase branca) após queima a $1300^\circ C$: ao redor dos grãos para o concreto sem microssilica (0%-p) e na matriz para o concreto contendo microssilica (1%-p).

Como consequência destes mecanismos de difusão do Ca^{+2} , distribuições distintas de CA_6 foram analisadas para as amostras sinterizadas a $1500^\circ C$ (Figura 4.110). Na presença de fase líquida (0,5 e 1%-p de SiO_2), uma grande quantidade de CA_6 foi observada na matriz e não somente ao redor dos

grãos de alumina. No entanto, na amostra sem sílica (menos fase líquida), o CA_6 foi totalmente desenvolvido ao redor dos grãos de alumina tabular. Adicionalmente, a morfologia dos cristais de CA_6 pareceu um pouco diferente na presença de líquido ou não: para as amostras contendo sílica, os cristais de CA_6 aparecem como agulhas, enquanto que na composição sem sílica percebem-se cristais de morfologia equiaxial. Este resultado pode ser explicado de acordo com An e colaboradores [130], indicando que uma reação em estado sólido ou por solução-precipitação resultam em diferentes morfologias de CA_6 . Esta diferença na distribuição de CA_6 de acordo com a presença ou não de fase líquida sugeriu que a expansão associada à formação de CA_6 se relaciona ao seu desenvolvimento na matriz do concreto, onde não há espaço para o seu crescimento. Entretanto, quando desenvolvida ao redor do grão de alumina tabular, a expansão é melhor acomodada, já que o cristal se desenvolve em direção do interior do grão.

Para melhor entender este efeito da microssílica, um concreto contendo 1,25 %-p de SiO_2 foi produzido e analisado quanto ao seu comportamento expansivo e taxa de expansão (Figura 4.111a e 4.111b). Comparando-se com a amostra contendo 1 %-p de SiO_2 , esta composição apresentou menor expansão final. Primeiramente, este resultado foi devido a melhor acomodação obtida durante a espinelização (menor taxa de expansão), confirmando o efeito de acomodação propiciado pela adição de sílica. Com relação à formação de CA_6 , provavelmente o teor formado foi inferior ao da composição com 1 %-p de SiO_2 , já que houve uma maior disponibilidade de sílica para reagir com o CaO e a alumina, o que também contribuiu para a menor expansão final. Outro fator relacionado à menor expansão resultante foi a maior sinterabilidade devido a maior formação de fase líquida, como previsto por simulação termodinâmica à $1500^\circ C$ (representada por anortita e guelenita na Figura 4.112).

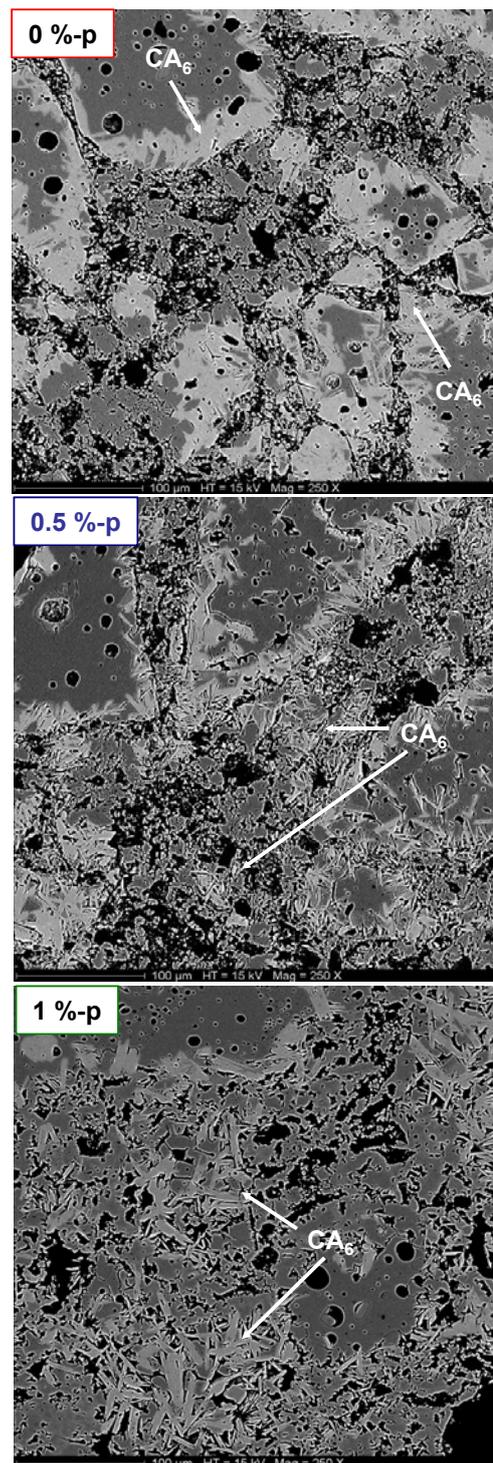


Figura 4.110 - Distribuição do CA_6 para concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), $MgO < 45 \mu m$ (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0, 0,5 e 1 %-p), após queima a $1500^\circ C$.

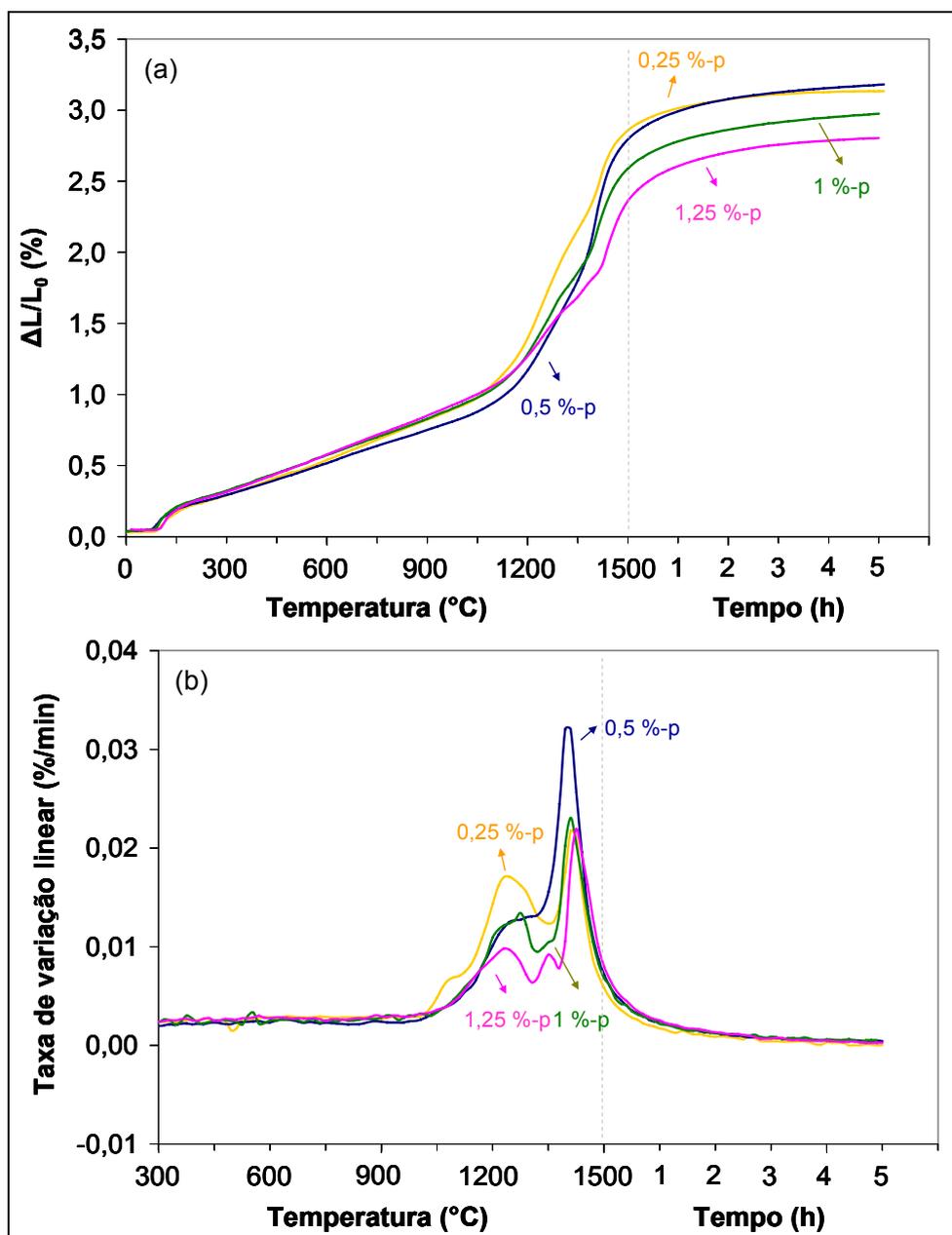


Figura 4.111 - a) Variação dimensional e b) taxa de expansão do concreto alumina-magnésia contendo 1,25 %-p de sílica.

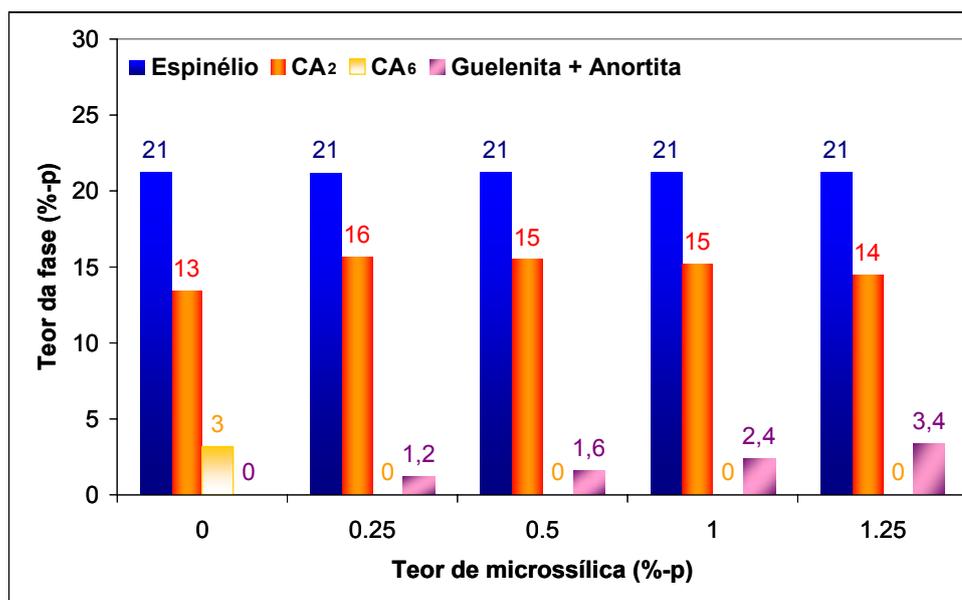


Figura 4.112 - Simulação termodinâmica para teores de microsilica distintos, considerando-se $T = 1500^{\circ}\text{C}$ (FactSage - UFSCar - FAI).

4.5.7.2 Composição contendo CAC e M95 < 100 μm

A presença de 1 %-p de microsilica afetou o desenvolvimento microestrutural do sínter mais grosseiro (M95 < 100 μm), após queima a 1500°C , resultando em fases não previstas termodinamicamente para o sistema quaternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-SiO}_2$, como a forsterita e a monticelita (seção 4.5.6). Sendo assim, a análise da variação do teor de sílica para esta composição tornou-se um aspecto relevante neste estudo.

A redução do teor de sílica para este material resultou na diminuição da expansão dos concretos, como a Figura 4.113 apresenta. O principal aspecto associado a este resultado é a capacidade da microsilica de acelerar a formação de espinélio. Uma vez que esta resulta na formação de fases líquidas do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$, sua presença colabora para a dissolução da magnésia, acelerando a difusão e a conseqüente formação de poros, resultando em maior expansão e formação de espinélio. As microestruturas obtidas, após queima a 1300°C , para os concretos contendo 0 e 1 %-p de microsilica indicam aparentemente uma maior quantidade de MgO presente,

no caso da amostra sem sílica, destacando sua difusão mais lenta (Figura 4.114).

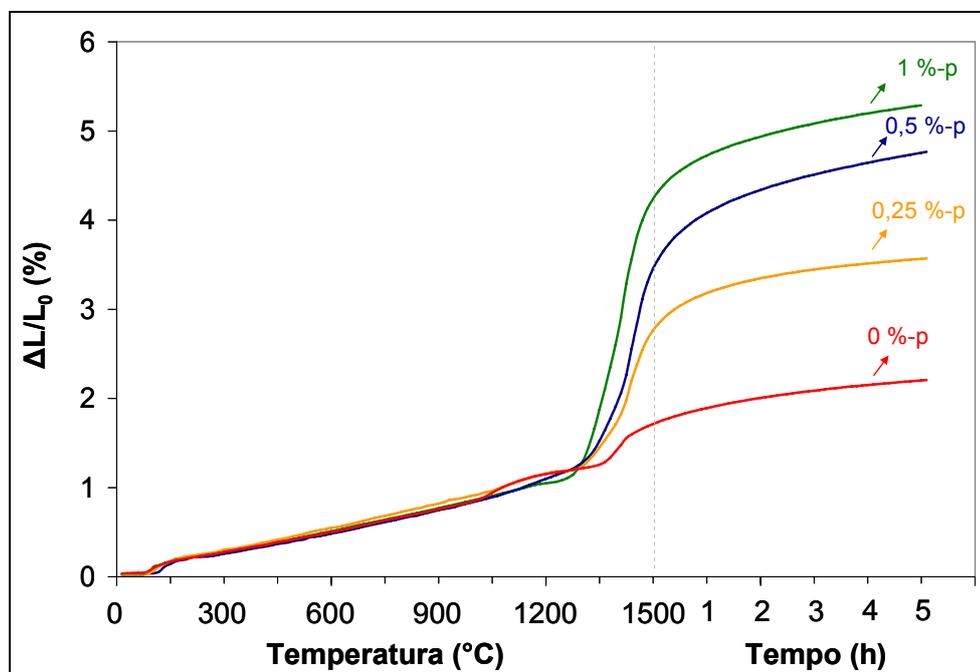


Figura 4.113 - Variação dimensional dos concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 100 μm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).

Comprovando tais considerações, as derivadas das curvas de expansão (Figura 4.115) destacam alguns fenômenos. Um deles é a menor temperatura de início de expansão (pico do espinélio) para maiores teores de sílica e sua maior taxa de formação (indicando maior velocidade de difusão e de espinelização). Adicionalmente, verifica-se a presença de um pico próximo a 900°C, bastante evidente para o concreto sem sílica, atribuído à formação de CA₂, já que neste caso não há competição entre a SiO₂ e a Al₂O₃ para reagir com o CaO. Assim como ocorreu para o sínter mais fino (seção 4.5.7.1) o dialuminato de cálcio também foi observado após queima a 1500°C, para os concretos contendo 0 e 0,25 %-p de microsilica (Figura 4.116).

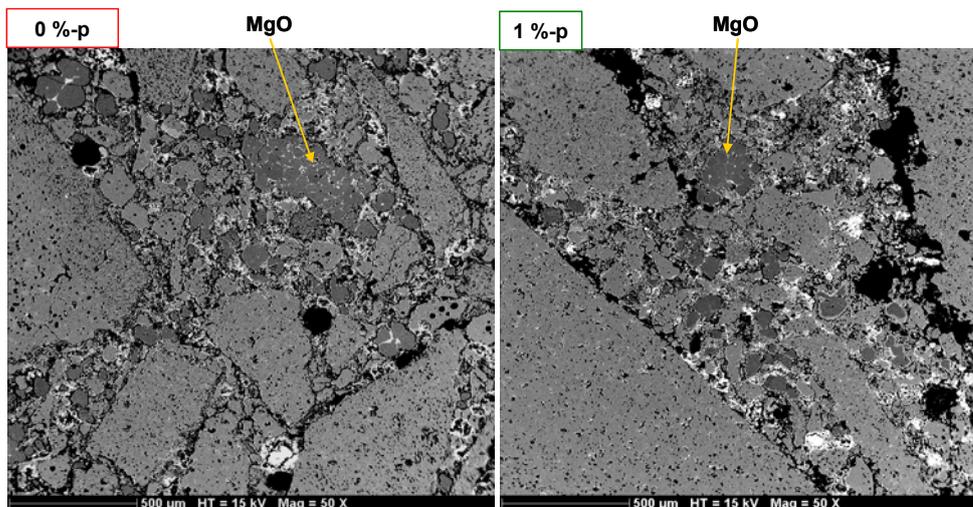


Figura 4.114 - Maior presença de MgO no concreto sem microssilica, após queima a 1150°C.

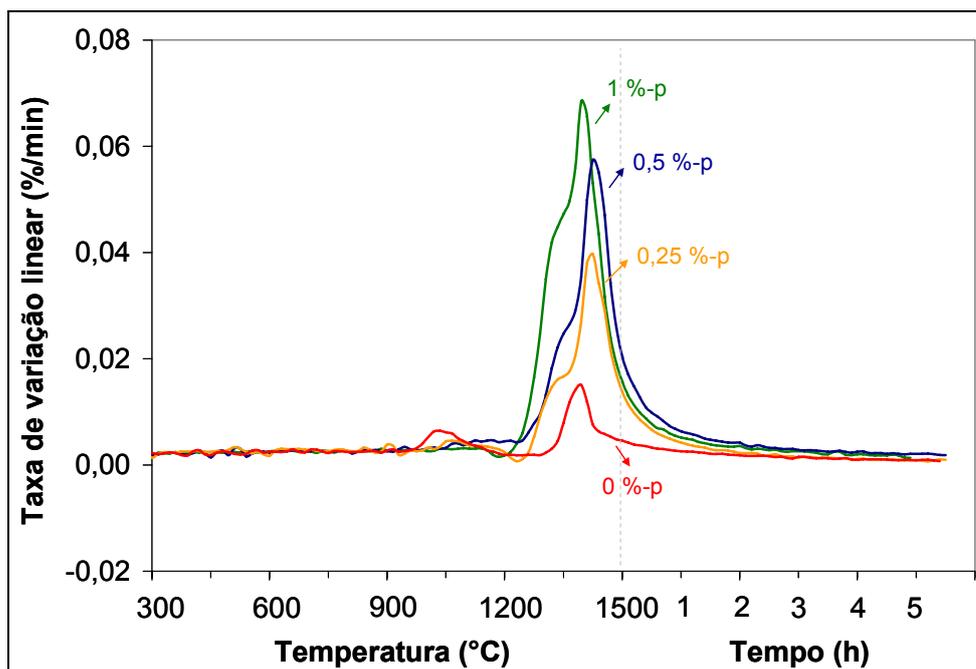


Figura 4.115 - Taxa de expansão de concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 100 µm (6 %-p) e teores de microssilica distintos (0-1 %-p).

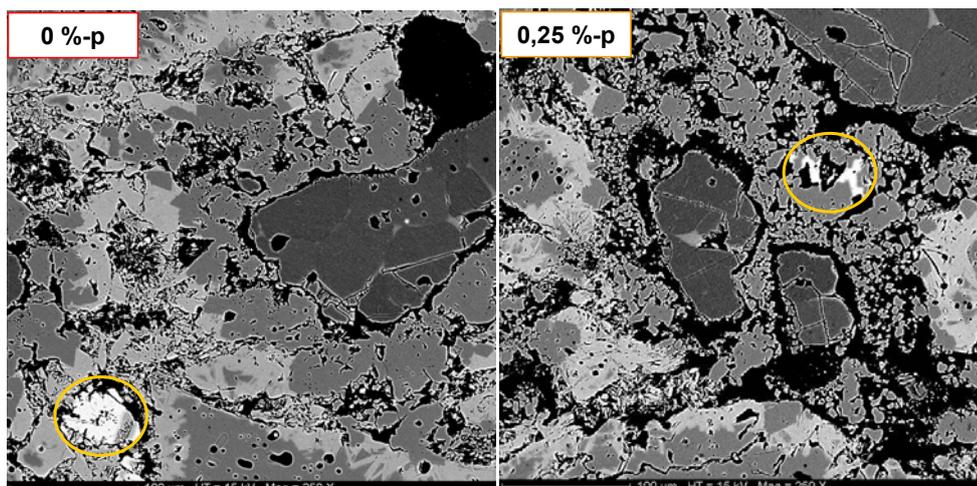


Figura 4.116 - Presença de CA_2 nos concretos contendo 0 e 0,25 %-p de microsilica, após queima a 1500°C , para o concreto contendo o sínter mais grosseiro.

Estas últimas observações indicaram que, até a etapa de início de formação de espinélio ($\sim 1200\text{-}1300^\circ\text{C}$), as fases líquidas se desenvolvem de modo muito semelhante, independentemente do tamanho de grão do MgO (< 45 ou $< 100 \mu\text{m}$). No entanto, uma diferença significativa para estes dois sínteres foi notada. No caso do sínter mais fino, com a redução do teor de fase amorfa à medida que o CA_6 começou a se formar [117], não houve mais disponibilidade de magnésia, já reagida para a formação de espinélio. Neste caso, o silício e o cálcio foram observados ao redor de grãos de espinélio (Figura 4.117). Por outro lado, dada à dissolução mais lenta do sínter mais grosseiro, durante esta etapa de formação de CA_6 e redução da quantidade de fase líquida, a magnésia ainda estava disponível para reagir, resultando no desenvolvimento de monticelita e forsterita (Figura 4.91).

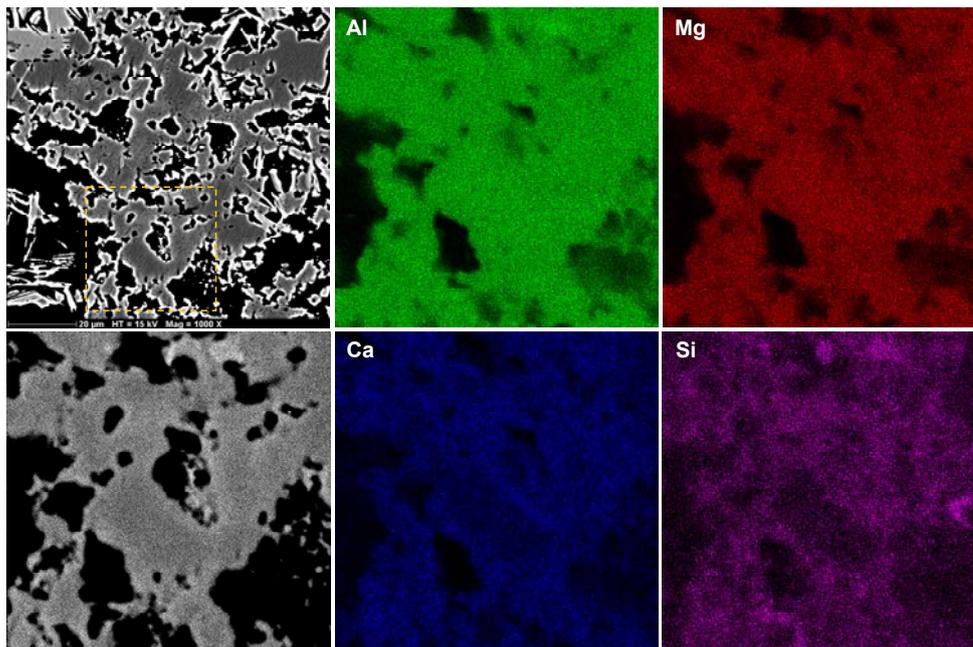


Figura 4.117 - Grãos de espinélio e a distribuição dos elementos presentes, para o concreto contendo o sínter mais fino, após queima a 1500°C.

No entanto, com a redução de microssílica para o sínter M95 < 100 µm, a formação de forsterita e monticelita foi prejudicada, já que não havia mais sílica para reagir com o MgO e o CaO. Por meio da Figura 4.118, pode-se notar que a “coroa” contendo forsterita e monticelita foi somente identificada para os concretos contendo 0,5 e 1%-p de microssílica, sendo melhor desenvolvida para o maior teor de sílica. Para os concretos contendo 0 e 0,25 %-p de microssílica estas fases não foram detectadas e apenas o espinélio foi observado ao redor dos grãos de magnésia. À medida que o teor de sílica foi reduzido, percebeu-se ainda um maior trincamento dos grãos de MgO, possivelmente em decorrência dos diferentes coeficientes de expansão térmica do espinélio e da magnésia, como discutido por Rigaud e colaboradores [92].

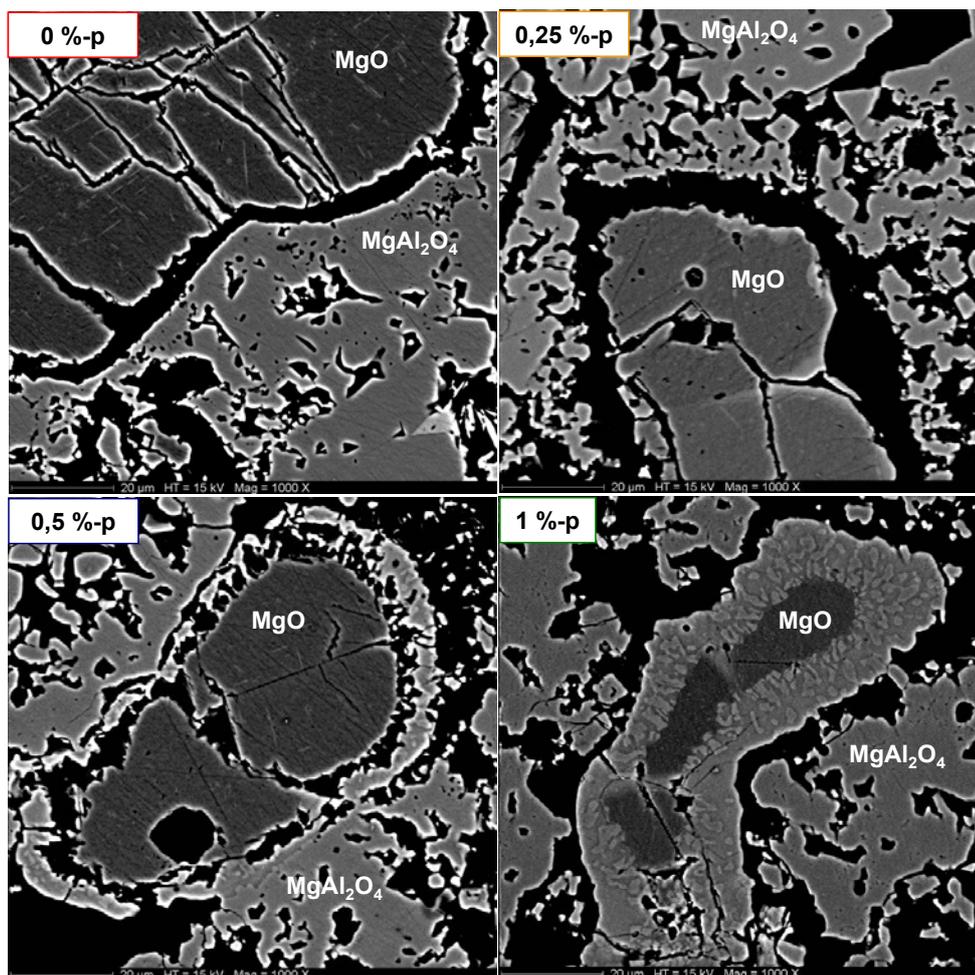


Figura 4.118 - Coroa de forsterita, espinélio e monticelita para os concretos com elevado teor de sílica (0,5 e 1%-p) e o maior trincamento dos grãos de MgO com a redução do teor de SiO₂.

Com relação à formação de CA₆, o primeiro aspecto esperado com a diminuição do teor de sílica era a formação de cristais equiaxiais em substituição a cristais aciculares, do mesmo modo que observado para o sínter mais fino (Figura 4.110) e analisado por An et al. [130]. Este resultado pôde ser comprovado pelas micrografias destas composições, após sinterização a 1500°C (Figura 4.119), onde as amostras contendo 0 e 0,25 %-p de sílica apresentaram cristais aciculares, enquanto o aumento do teor de sílica (0,5 e 1 %-p) resultou na formação de agulhas de CA₆, que podem ser observadas em detalhe na Figura 4.120.

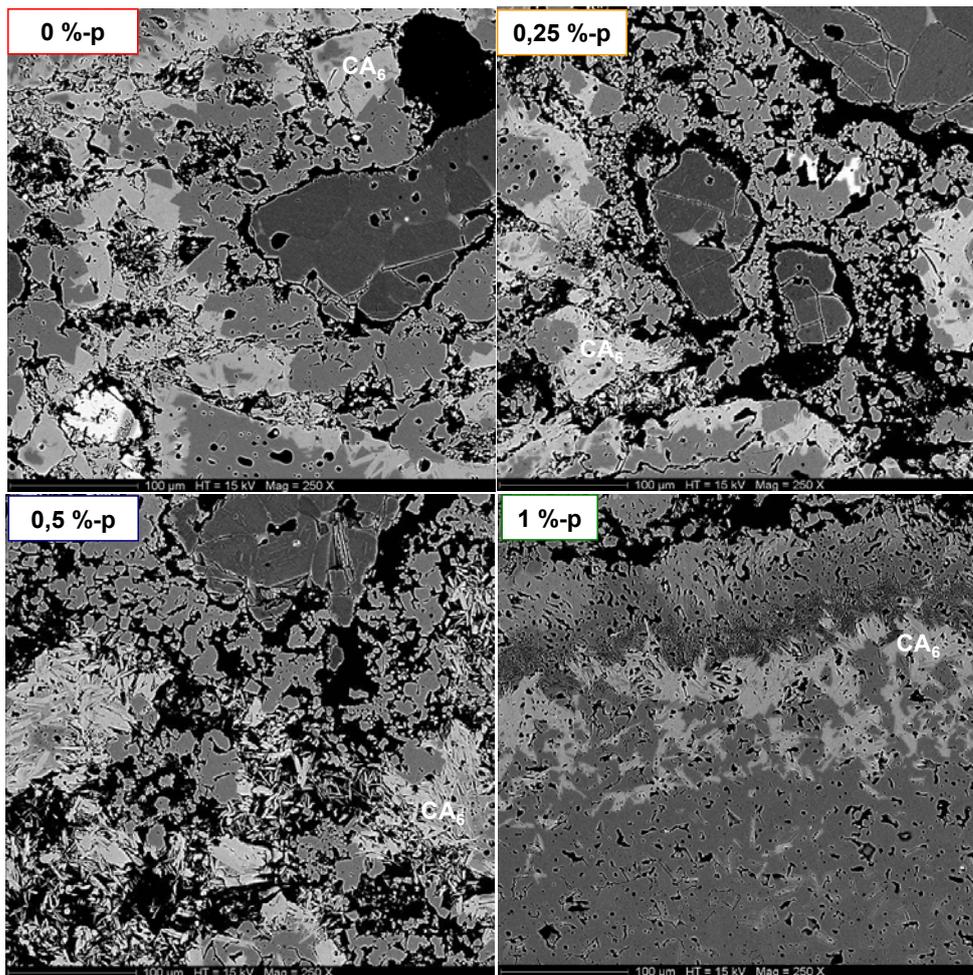


Figura 4.119 - Morfologia do CA₆ com a variação do teor de sílica: de equiaxial (para 0 e 0,25 %-p) para acicular (para 0,5 e 1 %-p).

Adicionalmente, devido a menor velocidade de reação de espinelização com a redução do teor de microsilica (difusão mais lenta do MgO), uma maior quantidade de alumina fina ficou disponível para a formação de CA₆, implicando no aumento do seu teor e na diminuição do teor de espinélio, após queima a 1500°C, como indicam as análises quantitativas de DRX, na Tabela 4.4. Este resultado obtido para o CA₆ é similar ao apresentado por Ide e co-autores [102], que indicaram uma maior disponibilidade de alumina fina para formação de CA₆ com o aumento do tamanho de grão do MgO, devido à sua cinética de reação mais lenta.

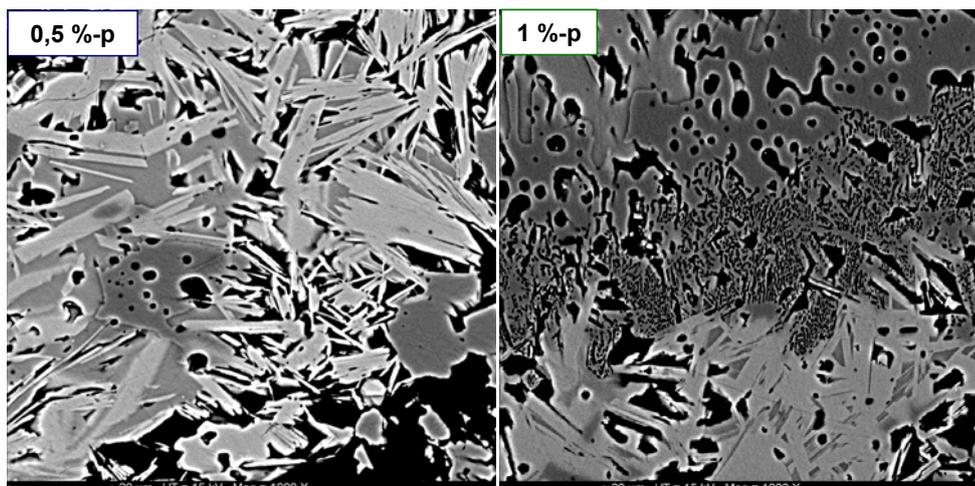


Figura 4.120 - Detalhes das agulhas de CA_6 para os concretos contendo teores de sílica elevados (0,5 e 1 %-p).

Tabela 4.4 - Análises quantitativas de DRX para os concretos contendo o sínter mais grosseiro (< 100 µm) e teores de microssílica distintos (0-1 %-p).

Teor de microssílica	MgO	Espinélio	CA_6
0 %-p	4	13	20
0,25 %-p	2	12	18
0,5 %-p	2	12	18
1 %-p	2	16	16

Como conseqüência das distintas expansões e microestruturas observadas, diferentes propriedades foram obtidas para os concretos contendo o sínter mais grosseiro com a variação do teor de microssílica. Devido à expansão excessiva para os concretos contendo 0,5 e 1 %-p de sílica, pôde ser observada uma queda na resistência mecânica de 1300 para 1500°C em virtude da uma maior formação de espinélio e pela presença de agulhas de CA_6 (Figura 4.121). Diferentemente, os concretos contendo 0 e 0,25 %-p apresentaram aumento de resistência mecânica com o aumento da temperatura de sinterização, em virtude de expansões mais controladas.

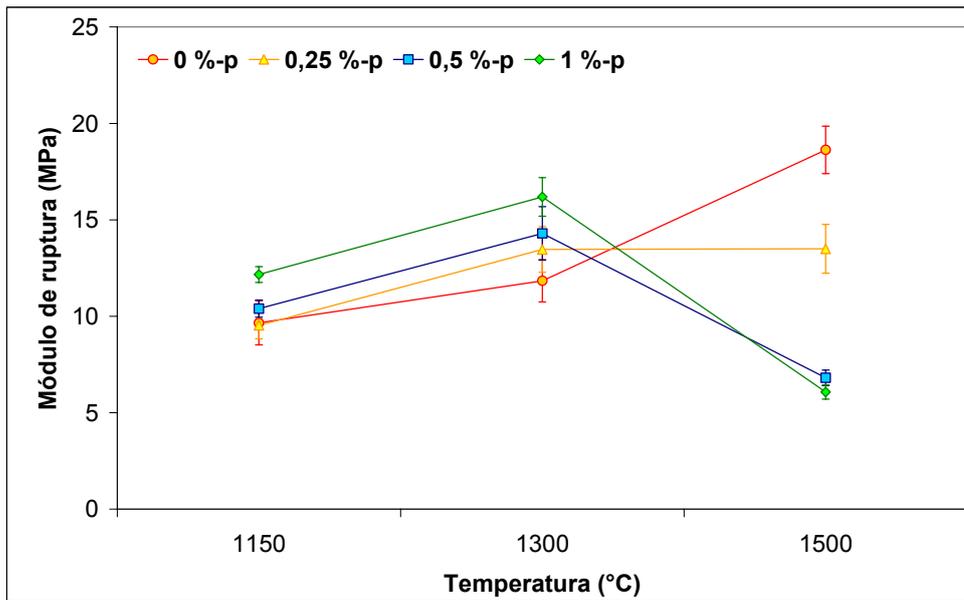


Figura 4.121 - Resistência mecânica de concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 100 μ m (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).

Quanto à variação linear dimensional (VLD) e a porosidade aparente (Figuras 4.122 e 4.123), percebeu-se um significativo aumento destes valores de 1300 para 1500°C, principalmente para as amostras contendo 0,5 e 1 %-p de microsilica, indicando que as reações de espinelização e formação de CA_6 se desenvolveram substancialmente acima de 1300°C, dada a baixa reatividade de grãos grosseiros de magnésia.

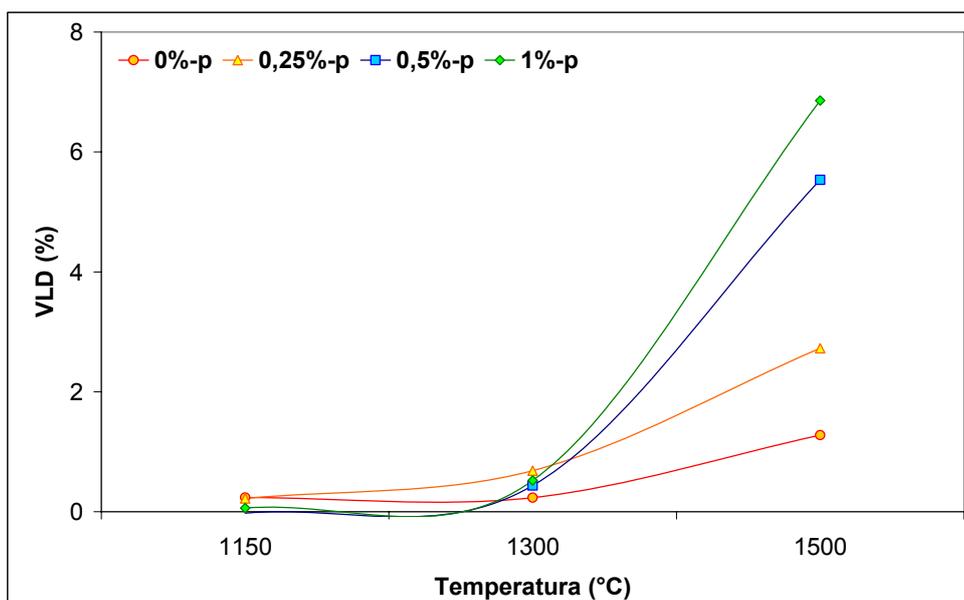


Figura 4.122 - Variação linear dimensional (VLD) de concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 100 μ m (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).

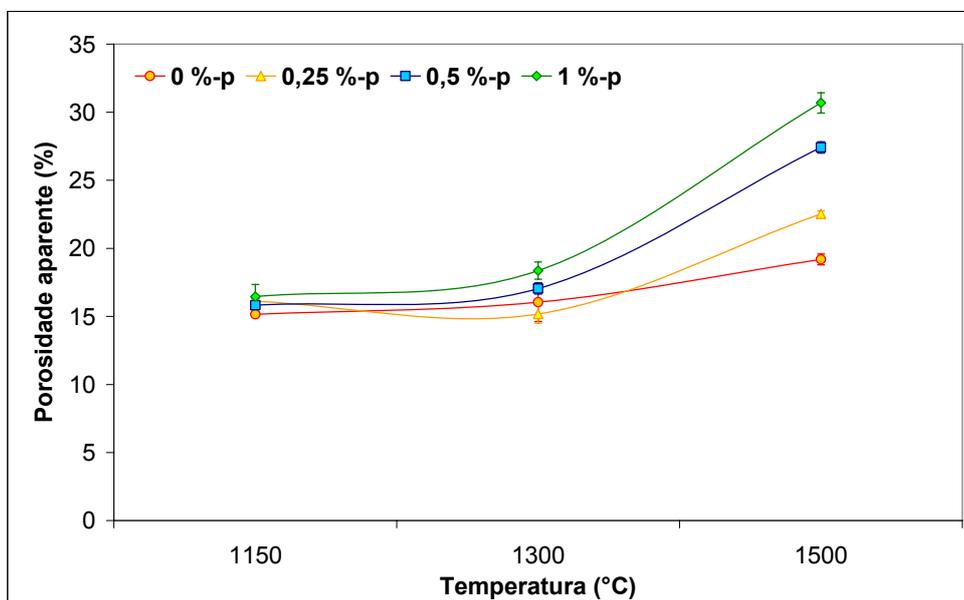


Figura 4.123 - Porosidade aparente de concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 100 μ m (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).

A redução do teor de microsilica também auxiliou para a resistência à fluência, como indica a Figura 4.124. Tal resultado pode ser atribuído à menor porosidade deste sistema, bem como ao teor inferior de fase líquida, quando comparada aos concretos contendo 0,5 e 1 %-p de microsilica. Para estes dois materiais, a expansão excessiva ocasionada e o trincamento observado na superfície das amostras indicaram a baixa resistência mecânica das composições.

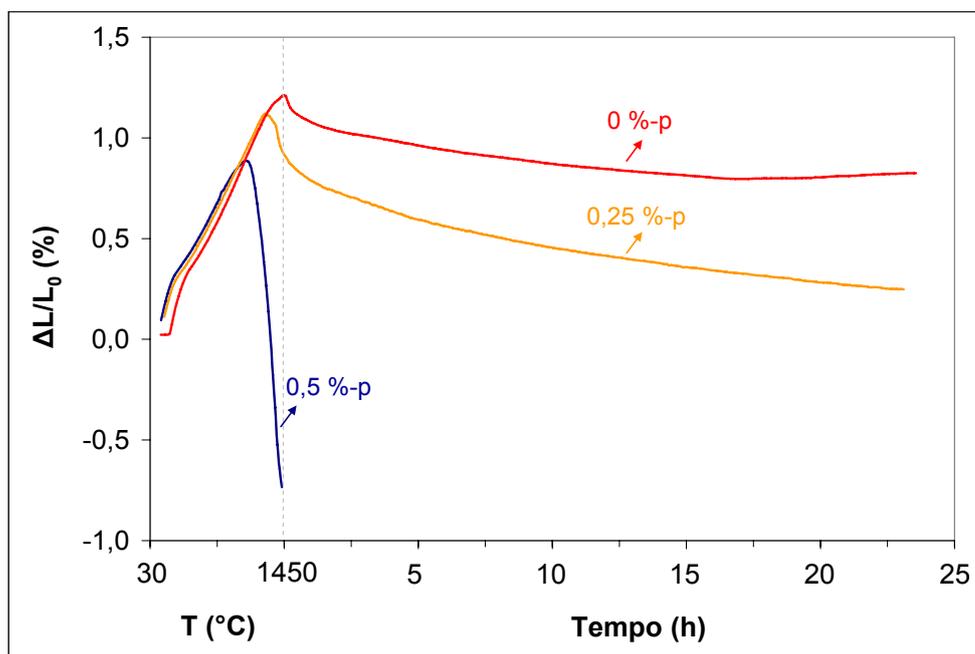


Figura 4.124 - Resistência à fluência de concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio (6 %-p), MgO < 100 μm (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).

4.5.7.3 Composição contendo AH e M95 < 45 μm

A variação do tipo de ligante (cimento de aluminato de cálcio para alumina hidratável) resultou em diferenças significativas na expansão de concretos alumina-magnésia (seção 4.5.5). A menor variação linear observada para o concreto contendo alumina hidratável (AH) motivou a análise da variação do teor de microsilica nesta composição.

A Figura 4.125 indica o comportamento expansivo de concretos alumina-magnésia ligados por alumina hidratável, contendo teores distintos de microsilica. Nesta figura, pode-se verificar que a redução do teor de sílica resultou no aumento da expansão, em decorrência de dois aspectos: (i) menor acomodação da espinelização e (ii) menor retração devido à sinterização, ambos associados a uma menor formação de fase líquida. De acordo com Risbud e Pask [141], um líquido metaestável foi observado para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ em temperaturas próximas a 1250°C , promovendo a sinterização.

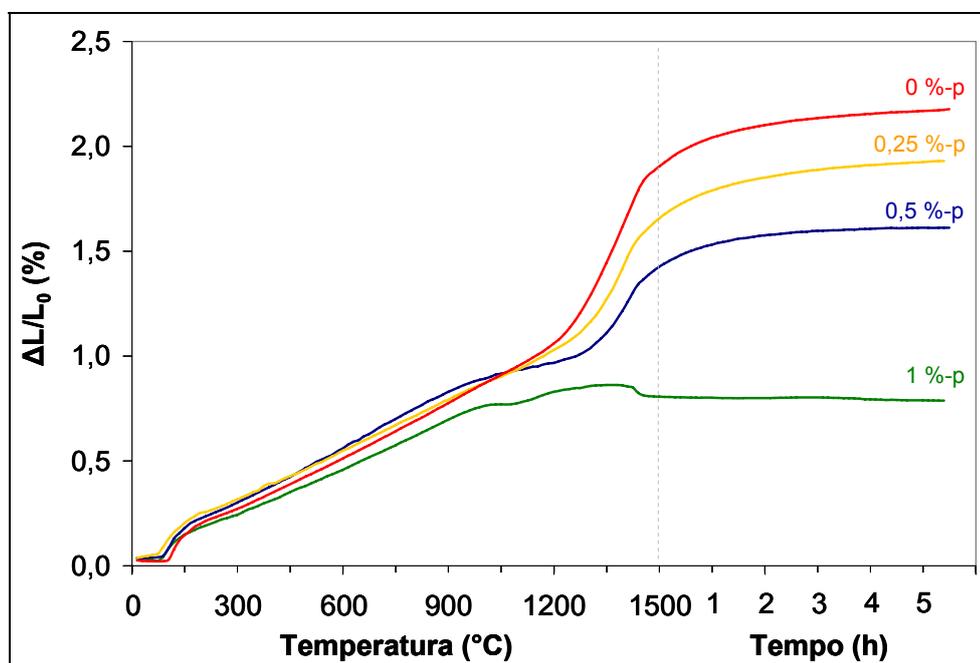


Figura 4.125 - Variação dimensional dos concretos alumina-magnésia, contendo alumina hidratável (6 %-p), $\text{MgO} < 45 \mu\text{m}$ (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).

A presença deste líquido metaestável auxilia no entendimento das taxas de expansão observadas com a variação do teor de microsilica (Figura 4.126). Uma vez que a redução do teor de sílica resulta em menor formação de líquido, maior a taxa de expansão observada, devido à menor retração. Para comprovar a presença deste líquido metaestável, concretos aluminosos (sem magnésia) contendo (1 %-p) ou não (0 %-p) microsilica e ligados por alumina

hidratável foram produzidos e avaliados quanto à sua sinterabilidade assistida (Figura 4.127). Como pode ser observado, a composição contendo microsilica apresentou significativa retração em temperaturas superiores a 1000°C, indicando o auxílio da sílica para a sinterização do sistema.

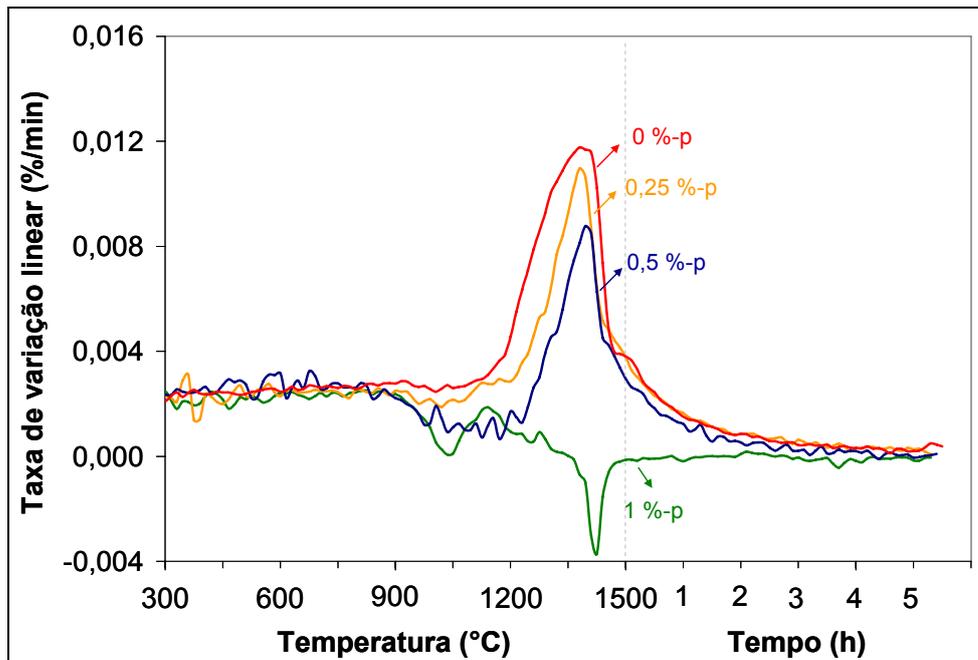


Figura 4.126 - Taxa de expansão de concretos alumina-magnésia, contendo alumina hidratável (6 %-p), MgO < 45 μ m (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).

Devido a maior sinterização observada na presença de sílica, a microestrutura dos concretos alumina-magnésia ligados por alumina hidratável, contendo ou não microsilica, se desenvolveram de modo distinto após queima a 1500°C por 5 horas (Figura 4.128). Apesar das duas composições apresentarem uma matriz composta por espinélio, percebe-se uma falta de coesão e ligação cerâmica entre a matriz e os agregados, para o concreto sem microsilica, em virtude de sua menor sinterabilidade.

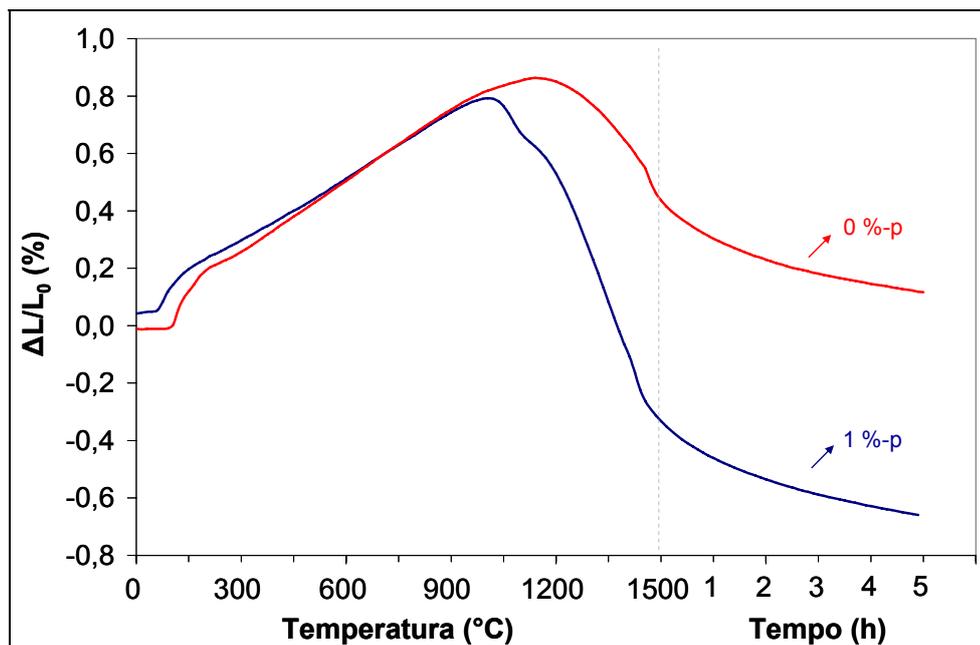


Figura 4.127 - Variação dimensional dos concretos aluminosos ligados por alumina hidratável, sem e com microsilica (0 e 1 %-p).

Como conseqüência destes efeitos de expansão e retração, o aumento do teor de sílica resultou em maior resistência mecânica e menor porosidade aparente, após queimas a 1150, 1300 e 1500°C (Figuras 4.129 e 4.130), devido à menor expansão e maior densificação do material. No entanto, tal efeito poderia ser associado ao maior teor de fase líquida presente, contribuindo para um aumento irreal de resistência mecânica a frio, devido ao preenchimento de poros pela fase líquida.

Para analisar este aspecto, ensaios de fluência foram realizados para estes teores de sílica distintos (Figura 4.131). As composições contendo 0 e 1 %-p de microsilica apresentaram uma resistência à fluência intermediária, quando comparadas as de 0,25 e 0,5 %-p de sílica, por motivos distintos. Enquanto o concreto contendo 1 %-p de sílica apresentou-se denso e com baixa porosidade, o concreto sem microsilica resultou em um baixo teor de fase líquida, mas uma microestrutura menos coesa. Com relação ao concreto contendo 0,5 %-p de microsilica, a somatória da presença de fase líquida com a expansão observada no sistema (Figura 4.125) acarretou baixa resistência à

fluência. Por outro lado, a pequena quantidade de líquido formada no concreto com 0,25 %-p de microssílica prevaleceu para o bom desempenho observado neste caso, apesar da elevada expansão.

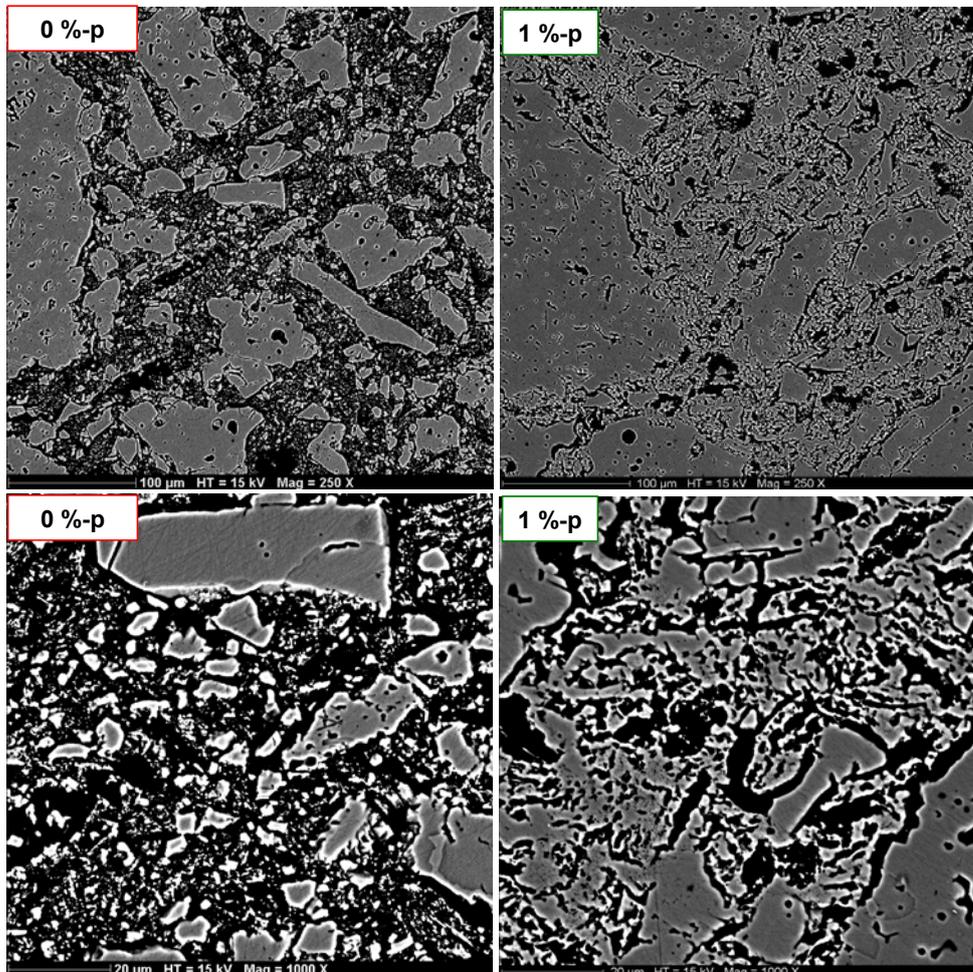


Figura 4.128 - Microestruturas de concretos alumina-magnésia contendo alumina hidratável (6 %-p), MgO < 45 μm (6 %-p) e teores de microssílica distintos (0 e 1 %-p)

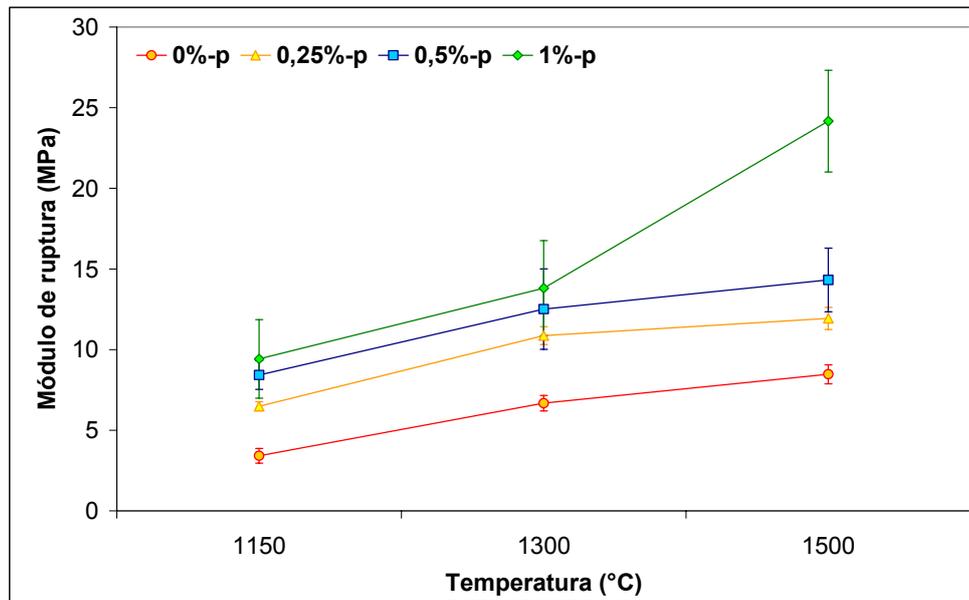


Figura 4.129 - Resistência mecânica dos concretos alumina-magnésia, contendo alumina hidratável (6 %-p), MgO < 45 μ m (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).

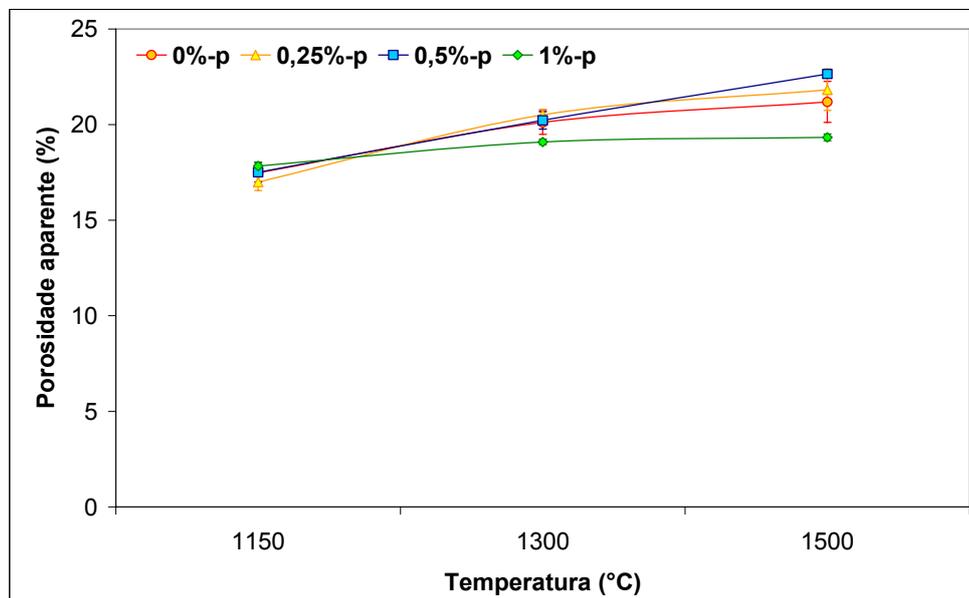


Figura 4.130 - Porosidade aparente dos concretos alumina-magnésia, contendo alumina hidratável (6 %-p), MgO < 45 μ m (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).

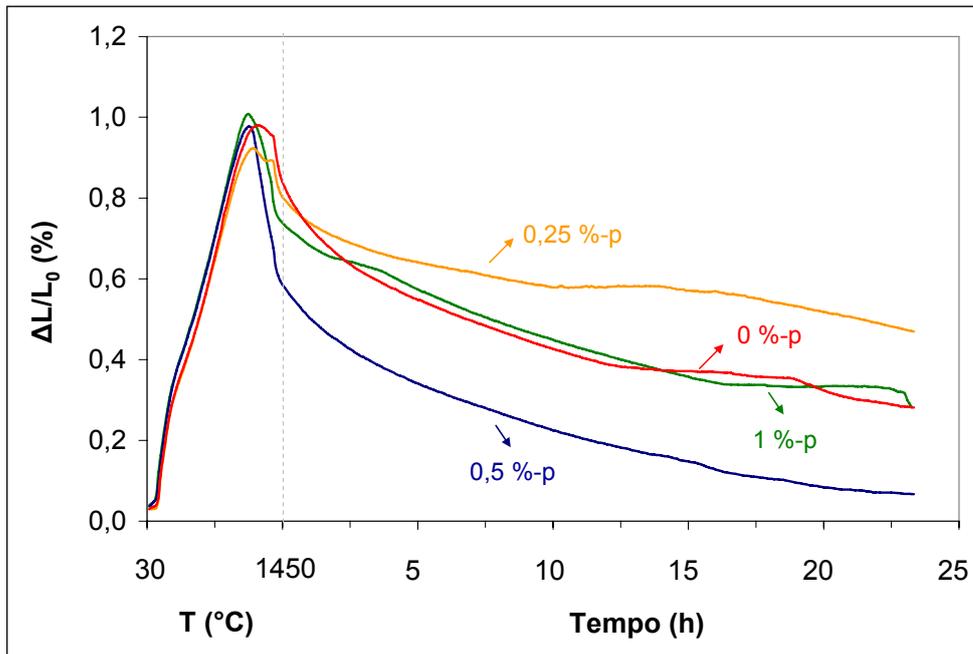


Figura 4.131 - Resistência à fluência dos concretos alumina-magnésia, contendo alumina hidratável (6 %-p), MgO < 45 μ m (6 %-p) e teores de microsilica distintos (0-1 %-p).

4.5.8 Tipo de agregado

Considerando-se que a formação de espinélio *in-situ* é desenvolvida principalmente na matriz dos concretos, diversos estudos encontrados na literatura envolvendo esta reação foram realizados por meio do uso de matérias-primas finas (matriz) e não dos concretos como um todo [112, 120 e 121], acreditando-se que os componentes da matriz são os principais responsáveis pela estabilidade volumétrica do material.

Devido a estes aspectos, optou-se neste estudo pela análise do efeito da interação entre matriz e agregados visando-se verificar a validade dos estudos exclusivos sobre a matriz dos concretos e o quanto o comportamento desta pode ser representativo do concreto. Sendo assim, o comportamento expansivo de dois concretos contendo a mesma matriz (6 %-p de M95 < 45 μ m, 6 %-p de CAC, 1 %-p de microsilica, 7 %-p de alumina reativa, além de 8

%-p de alumina tabular < 200 μm), porém agregados distintos (alumina tabular - AT - ou magnésia eletrofundida - ME) foi avaliado.

O comportamento expansivo do concreto espinelizado magnésiano (ME) apresentou um comportamento oposto ao do aluminoso, como destaca a Figura 4.132. Como observado nas seções anteriores, o concreto aluminoso espinelizado apresenta normalmente expansão devido à formação de MgAl_2O_4 . De modo oposto, o concreto magnésiano apresentou uma grande retração acima de aproximadamente 1400°C . De acordo com Yang e colaboradores [142], uma presença excessiva de MgO é benéfica para a densificação do espinélio, o que pode explicar parcialmente este resultado. Outro aspecto importante desta figura é a maior expansão térmica da composição rica em magnésia na faixa de temperaturas de 25 a 1400°C , devido ao maior coeficiente de expansão térmica do MgO ($\sim 13,5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) quando comparado ao da alumina ($\sim 8,8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) [25].

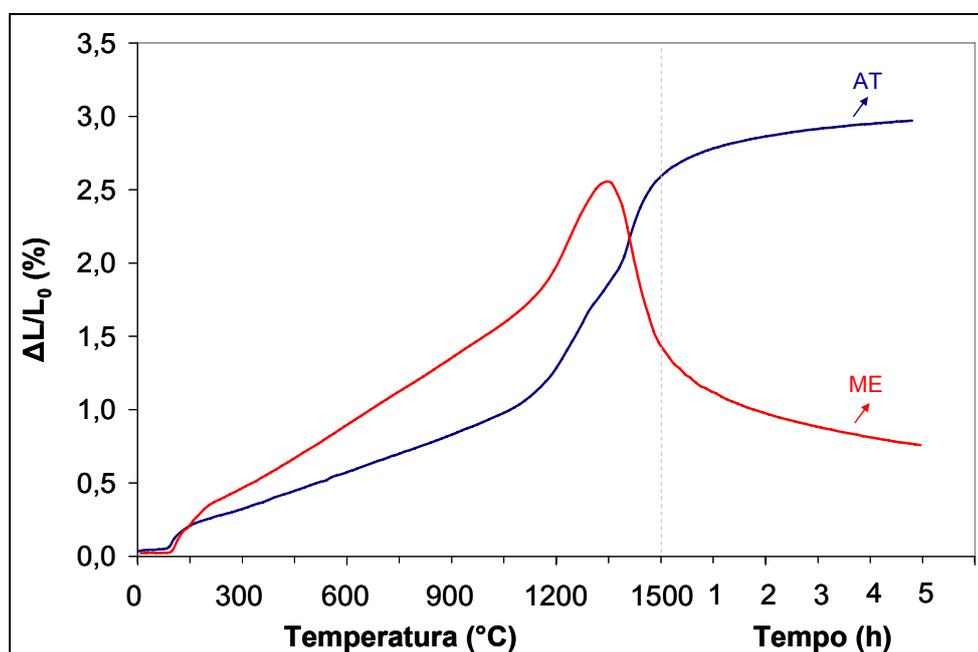


Figura 4.132 - Variação dimensional dos concretos espinelizados *in-situ*, contendo aluminas tabulares (AT) ou magnésias eletrofundidas (ME) como agregados.

Para entender os distintos mecanismos envolvidos nos concretos espinelizados ricos em alumina ou magnésia, as derivadas das curvas de expansão são apresentadas na Figura 4.133. Enquanto o primeiro pico (nos dois casos) é atribuído à formação de espinélio, o segundo pico no concreto aluminoso envolve à formação de CA_6 . Este pico de hexaluminato de cálcio não foi observado para o concreto magnésiano e, ao invés disso, o que se notou foi uma elevada retração.

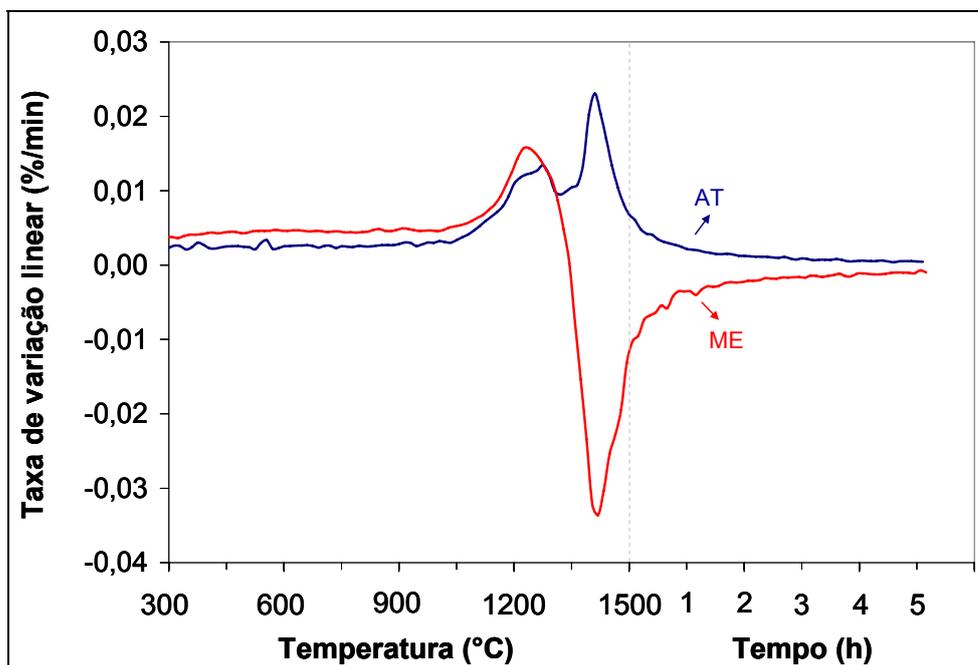


Figura 4.133 - Taxa de expansão de concretos espinelizados *in-situ*, contendo aluminas tabulares (AT) ou magnésias eletrofundidas (ME) como agregados.

Primeiramente, é importante destacar que o CA_6 é uma fase rica em alumina. De acordo com Ide et al. [102], a razão alumina / cálcia para a formação de CA_6 é de 10,9 / 1,0 (em peso). Deste modo, como a espinelização ocorre antes da formação de CA_6 (em temperaturas mais baixas), a alumina fina presente no concreto magnésiano foi consumida para a formação de espinélio.

Como consequência da ausência de CA_6 e devido à elevada retração detectada no concreto magnésia-alumina, microestruturas distintas foram

obtidas para os concretos aluminoso ou magnesiano espinelizado, após queima por 5 horas a 1500°C (Figura 4.134). Para o concreto aluminoso, a microestrutura se constituiu basicamente de aluminas tabulares, espinélio e CA_6 , enquanto a sílica foi encontrada especialmente ao redor de grãos de espinélio. Já para o concreto magnesiano, observou-se, além do sinter e a magnésia eletrofundida, espinélio e silicato dicálcico (belita).

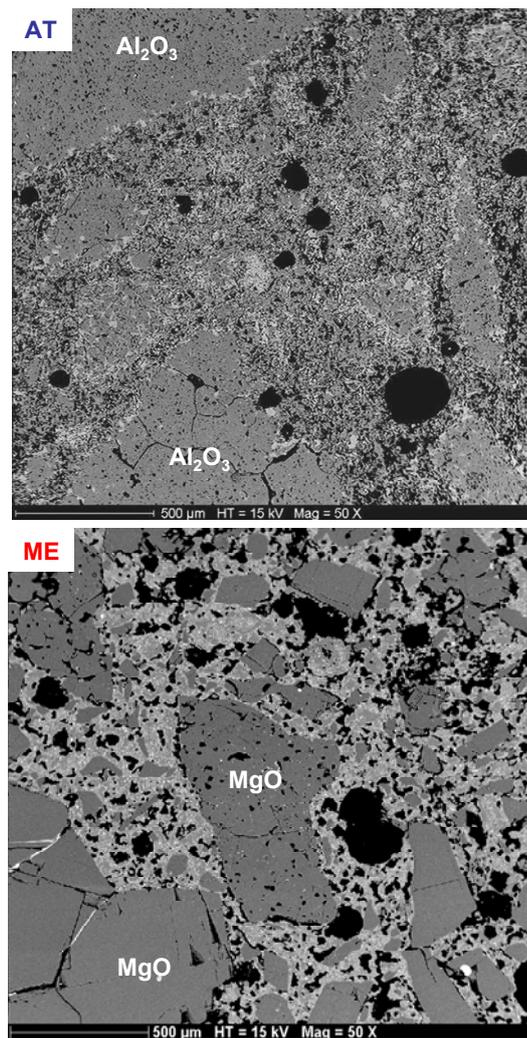


Figura 4.134 - Microestruturas distintas de concretos espinelizados *in-situ*, contendo aluminas tabulares (AT) ou magnésias eletrofundidas (ME), após queima a 1500°C.

Comparando-se os dois concretos espinelizados *in-situ* sinterizados a 1500°C, algumas diferenças significativas foram observadas (Figura 4.135):

(i) o espinélio formado no concreto aluminoso possuiu um maior teor de alumina (78 %-p Al_2O_3 e 22 %-p MgO), enquanto que o concreto magnésiano apresentou-se estequiométrico (71 %-p Al_2O_3 e 29 %-p MgO);

(ii) devido à sua elevada retração, o concreto magnésiano densificou e apresentou tamanhos de partículas menores do que o concreto aluminoso;

(iii) a sílica presente na composição aluminosa foi encontrada ao redor de grãos de espinélio, enquanto no concreto magnésiano reagiu com a cálcia, formando silicato dicálcico (C_2S);

(iv) no concreto aluminoso, o cálcio reagiu com a alumina e gerou CA_6 . No concreto magnésiano, como não havia mais alumina disponível, este reagiu com a sílica, resultando na formação de belita.

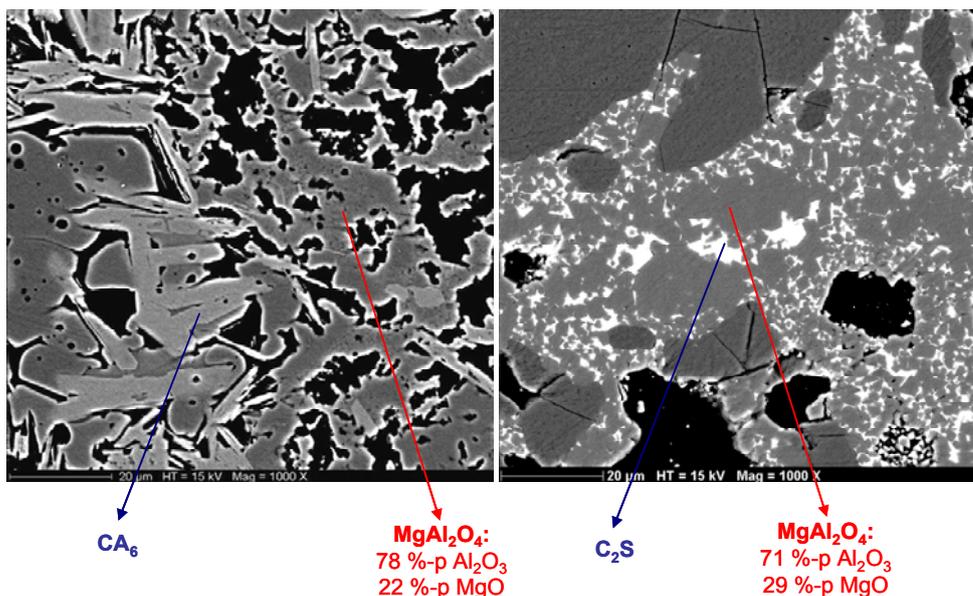


Figura 4.135 - Características distintas observadas para os concretos espinelizados *in-situ*, contendo aluminas tabulares (AT) ou magnésias eletrofundidas (ME), após queima a 1500°C.

Outro aspecto que deve ser destacado se relaciona ao cimento de aluminato de cálcio. Como não havia alumina ou aluminatos de cálcio

disponíveis no concreto magnésiano, pôde-se assumir que a alumina do CAC reagiu com os grãos de magnésia eletrofundidos, resultando em uma maior formação de espinélio. Esta análise indicou que os grãos de MgO não são completamente inertes durante a espinelização, como apresenta a Figura 4.136.

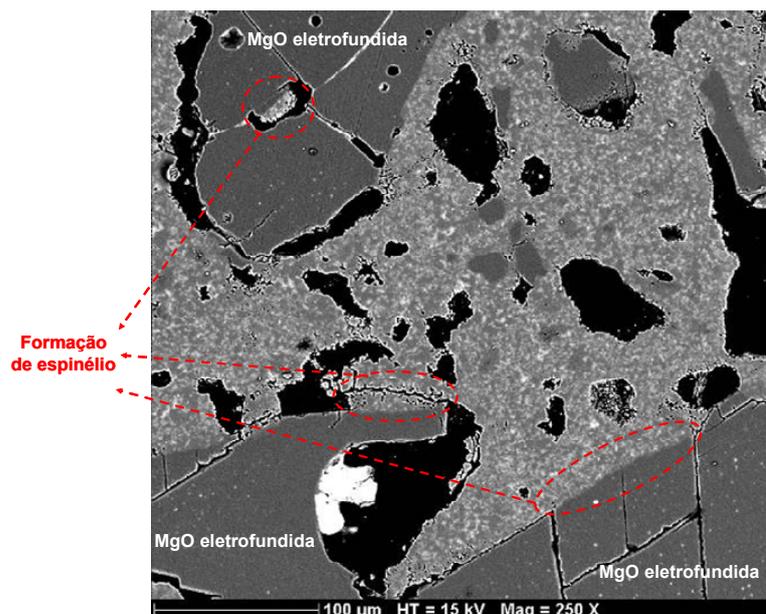


Figura 4.136 - Reação dos grãos de MgO eletrofundida com a alumina, resultando na formação de espinélio.

O quarto item apresentado acima é especialmente importante para se entender o comportamento de retração do concreto magnésiano espinelizado. Para destacar este aspecto, estes dois tipos de concretos foram preparados (aluminoso ou magnésiano), mas sem a adição de microssílica na matriz (AT-I e ME-I). Como mostra a Figura 4.137, o perfil destes concretos foi o mesmo daqueles contendo sílica: expansão para o sistema alumina-magnésia e retração para o magnésia-alumina.

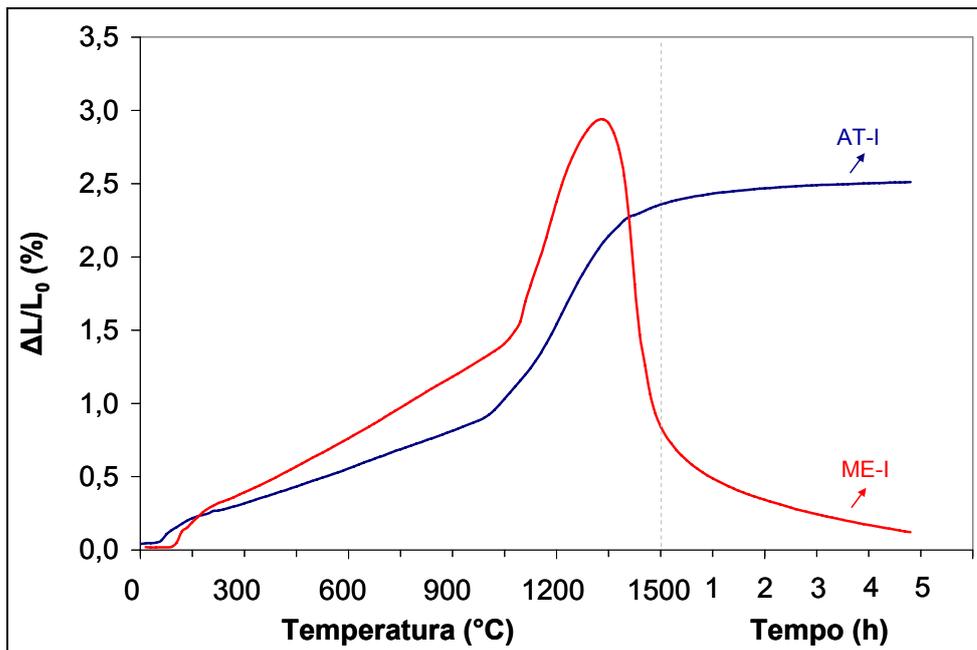


Figura 4.137 - Variação dimensional dos concretos espinelizados *in-situ* (sem microssílica), contendo aluminas tabulares (AT) ou magnésias eletrofundidas (ME) como agregados.

Com relação às fases de aluminato de cálcio, o CA_2 foi detectado nos dois tipos de concretos, após queima a $1300^\circ C$. Já a $1500^\circ C$, a microestrutura do concreto magnesiano foi composta por grãos de MgO (eletrofundida ou sinter), espinélio e cálcia, que não reagiu com os outros componentes. A presença de CaO livre pode ser explicada pelo diagrama binário CaO-MgO, onde a magnésia e a cálcia aparecem apenas como solução sólida [143].

O concreto aluminoso apresentou as mesmas fases observadas para a composição contendo microssílica (alumina tabular, espinélio e CA_6). Estas microestruturas são apresentadas na Figura 4.138 e possuem algumas das características listadas anteriormente: espinélios de diferentes estequiometrias ($74\% \text{-p } Al_2O_3 - 26\% \text{-p } MgO$ para AT-I e $71\% \text{-p } Al_2O_3 - 29\% \text{-p } MgO$ para ME-I), espinélios com menores tamanhos de grãos para o concreto magnesiano e compostos distintos contendo cálcio (resultando na formação de CA_6 para o concreto aluminoso e em nenhuma reação para o magnesiano).

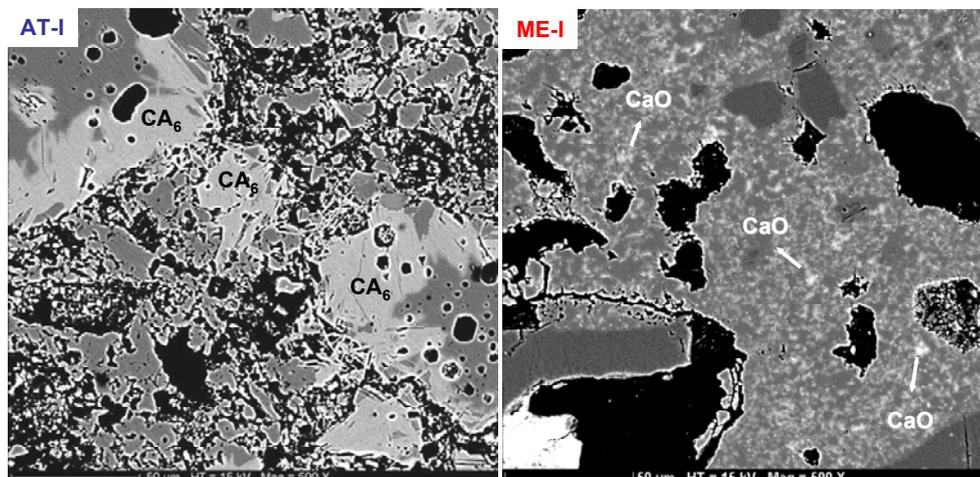


Figura 4.138 - Formação de CA_6 (para o concreto contendo aluminas tabulares) e CaO (para o concreto contendo magnésias eletrofundidas), após queima a $1500^\circ C$.

Esta função particular do cálcio nestes dois concretos sem sílica apresentou um efeito claro sobre o seu comportamento expansivo. Considerando-se que o CA_2 foi observado nos dois casos a $1300^\circ C$, a transformação desta fase seguiu tendências opostas para os concretos aluminoso ou magnésiano. Para esclarecer este aspecto, a Figura 4.139 traz o diagrama de equilíbrio binário $Al_2O_3 - CaO$ e os caminhos de reação para estes dois casos [143]. Para o concreto alumina-magnésia, devido a disponibilidade de alumina, o CA_2 se transformou em CA_6 com o aumento da temperatura de 1300 para $1500^\circ C$, aumentando a refratariedade do sistema. Por outro lado, no concreto magnésiano, o CA_2 começou a perder sua alumina (para a formação de espinélio) e, a $1500^\circ C$, apenas CaO foi detectado. No entanto, neste caminho de reação (CA_2 para CaO), uma fase transiente de baixa refratariedade foi formada ($C_{12}A_7$), auxiliando para a explicação da elevada retração observada neste material.

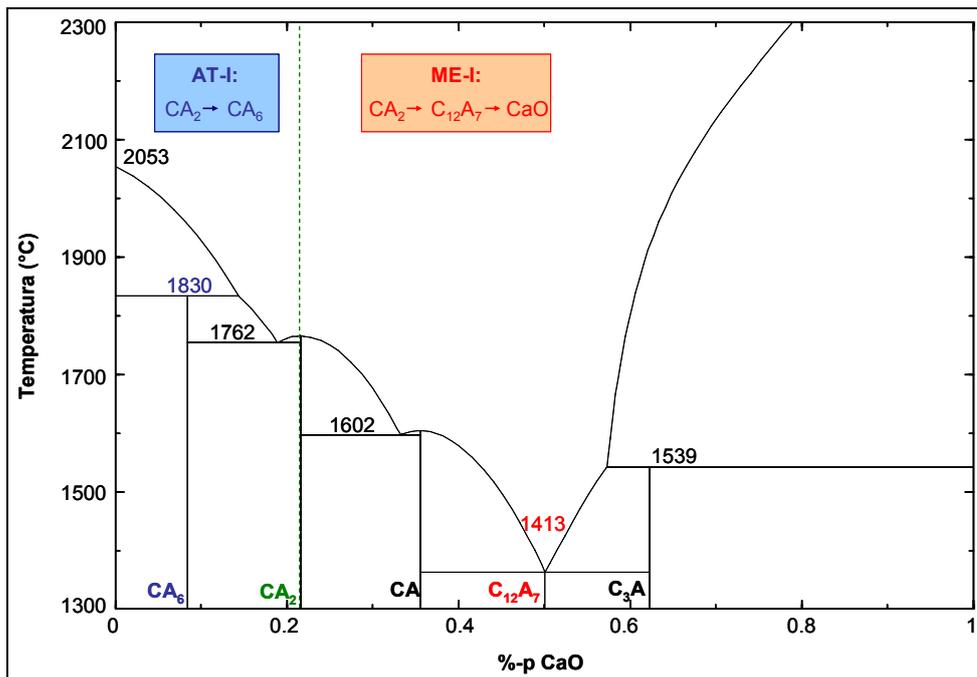


Figura 4.139 - Rotas distintas de reação relacionadas ao CAC para os concretos contendo aluminas tabulares (AT) ou magnésias eletrofundidas (ME), para concretos sem microsilica (I).

Como consequência destes comportamentos expansivos distintos (para as amostras com ou sem microsilica), tendências opostas foram observadas quanto à resistência mecânica e a porosidade aparente para os concretos originais contendo sílica (Figura 4.140). O concreto aluminoso apresentou apenas um leve aumento de resistência mecânica com o aumento da temperatura, em decorrência da elevada expansão associada à formação de espinélio e CA_6 , aumentando sua porosidade aparente com o aumento da temperatura. Devido à competição entre a expansão e a sinterização, o resultado foi uma pequena melhoria da resistência mecânica. De modo distinto, o concreto magnésiano apresentou uma retração relevante, um aumento considerável de resistência mecânica e redução da porosidade aparente em função do aumento da temperatura de queima. Entretanto, mesmo com estes resultados, seu desempenho mecânico foi inferior ao do concreto aluminoso.

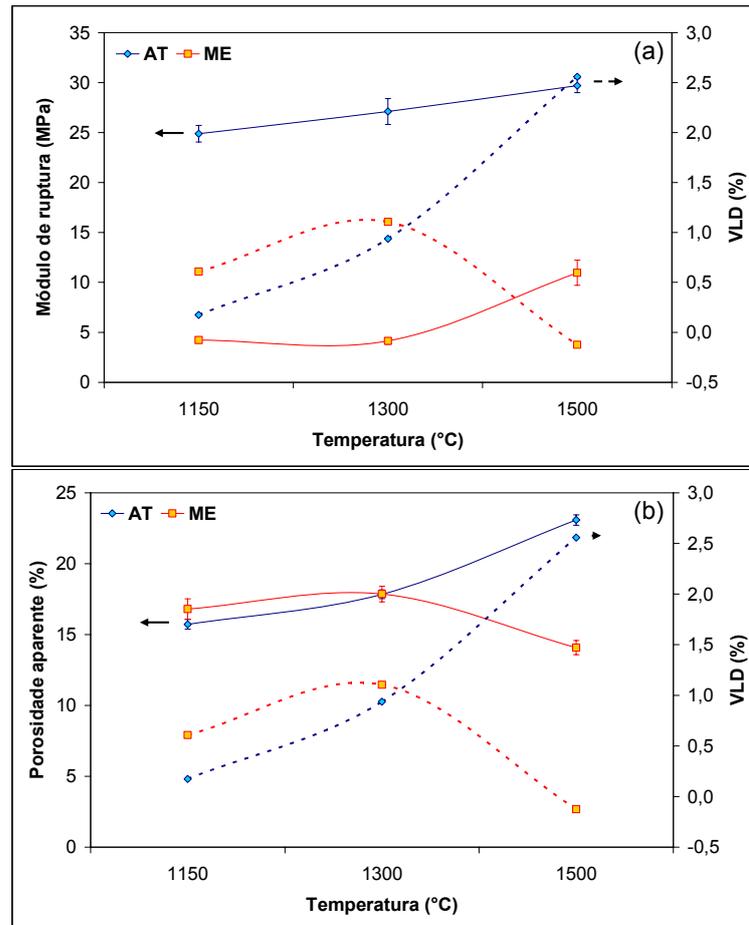


Figura 4.140 - (a) Resistência mecânica e (b) porosidade aparente em função da variação linear dimensional para concretos espinelizados *in-situ*, contendo aluminas tabulares (AT) ou magnésias eletrofundidas (ME) como agregados.

5 CONCLUSÕES

Diversas formulações de concretos aluminosos espinelizados foram preparadas com desempenho superior ao das referências comerciais. Estes resultados se devem ao cuidado empregado com a caracterização das matérias-primas, com a etapa de formulação (empacotamento de partículas) e com a seleção de dispersantes adequados para este sistema. Tal procedimento levou a uma considerável redução dos teores de água (de 20 a 30% em relação aos concretos comerciais). O aumento da trabalhabilidade dos concretos alumina-magnésia foi outro aspecto importante, em decorrência dos problemas até então encontrados na literatura quanto ao reduzido tempo de moldagem de tais concretos, devido à hidratação da magnésia. Por meio deste trabalho, garantiu-se um tempo superior a 30 minutos para moldagem, sendo esta uma vantagem tecnológica para o processamento de peças de grandes dimensões, como as sedes de válvula.

Solucionada à questão da trabalhabilidade destes concretos, iniciou-se então a análise da hidratação da magnésia. Resultados relevantes foram obtidos quanto a este aspecto. Trabalhos da literatura indicam a tendência de inibição da hidratação da magnésia por meio de reações químicas, ou seja, pelo uso de agentes quelantes. De modo distinto, neste trabalho outra maneira de lidar com a hidratação foi escolhida. Acreditando-se no efeito benéfico da hidratação da magnésia (pelo preenchimento de poros do concreto devido à expansão volumétrica), optou-se pelo desenvolvimento de concretos refratários de elevada resistência mecânica, garantindo que a tensão de ruptura fosse superior a tensão gerada pelo crescimento de cristal de brucita.

Adicionalmente, verificou-se o forte efeito do teor de cimento de aluminato de cálcio sob a hidratação da magnésia, indicando que uma das possibilidades de controle envolve a seleção do tipo e da quantidade correta de ligante. Esta possibilidade de controle da hidratação por meio do ligante utilizado foi posteriormente confirmada pela adição de alumina hidratável, resultando em uma menor taxa de decomposição de brucita, quando comparada ao cimento de aluminato de cálcio. A mistura do cimento de

aluminato de cálcio com a alumina hidratável ou a adição de um cimento contendo um teor de cálcio inferior (20%-p) também contribuíram para o controle da hidratação.

Caso não seja possível alterar o tipo de ligante, uma alternativa adicional envolve a seleção da fonte de magnésia. Dois aspectos foram analisados: i) o aumento do tamanho de grão, que resulta em menor tendência à hidratação e ii) a redução do tamanho de grão, que embora leve a uma maior formação de brucita, contribui para o controle da hidratação, dada a sua capacidade de acomodação na microestrutura do concreto.

Outro agente que contribuiu para à resistência à hidratação da magnésia foi a microsilica. Nos três casos analisados, a redução do seu teor evidenciou o pico de decomposição de brucita, bem como resultou na redução da resistência mecânica em função do tempo de cura.

Após avaliar o problema da hidratação e garantir a adequação da fonte de MgO inicialmente selecionada ($M_{95} < 45 \mu\text{m}$) com relação a formação de brucita e sua expansão volumétrica, partiu-se para a avaliação da resistência mecânica em temperaturas intermediárias. Quando comparados a referências comerciais, os concretos produzidos apresentaram boas propriedades e, assim, não necessitaram a adição de outros agentes capazes de manter a resistência mecânica no intervalo de temperatura de 350-1000°C.

As etapas de formulação e caracterização reológica, de hidratação da magnésia e de resistência mecânica em temperaturas intermediárias tiveram como principal objetivo garantir boas propriedades aos concretos alumina-magnésia até a etapa de espinelização *in-situ*, o principal alvo de estudo deste trabalho. Apesar da literatura indicar os problemas de expansão associados com a formação de espinélio e de CA_6 , poucas informações foram divulgadas de forma clara quanto ao efeito dos componentes da matriz dos concretos alumina-magnésia sob a expansão final do sistema.

O primeiro aspecto avaliado envolveu a comparação do sistema alumina-magnésia com o alumina-espinélio pré-formado. Foi verificado que a principal vantagem deste segundo tipo de material é a sua estabilidade

volumétrica, já que sua expansão foi muito inferior ao dos concretos aluminosos contendo magnésia.

Com relação aos concretos alumina-magnésia (espinelizados *in-situ*) foi grande o efeito das matérias-primas avaliadas sob a expansão do sistema. Todos os parâmetros estudados (teor de cimento de aluminato de cálcio, tipo de ligante, tamanho de grão e pureza da magnésia, teor de microssílica e tipo de agregado) influenciaram significativamente o comportamento de expansão.

Devido ao efeito expressivo destas matérias-primas, este trabalho resultou em um “cardápio de expansão”, garantindo à indústria siderúrgica diversas opções quanto a variação dimensional dos concretos alumina-magnésia e possibilitando a seleção do material de acordo com as características específicas de aplicação.

No entanto, para se selecionar a rota a ser seguida é necessário definir quais as propriedades e os valores desejados, o que justifica as análises realizadas neste estudo, quanto à resistência mecânica, porosidade aparente, resistência ao choque térmico e fluência, além das avaliações microestruturais realizadas. Uma vez definidas tais propriedades e alvos, este trabalho dispõe de uma rica fonte de informações que permite a seleção dos agregados, dos componentes da matriz, tipo e quantidade de ligante, quantidade de agentes que atuam na sinterização e granulometrias mais adequadas, para se obter o melhor material sob o aspecto termo-mecânico. Tal processo propicia uma saudável e necessária interação entre ciência e tecnologia.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com os resultados obtidos nesta dissertação, as principais possibilidades para a continuidade neste assunto são:

- 1) Avaliação de agentes mineralizadores e nano partículas, visando-se a redução da temperatura de espinelização e formação de CA_6 ;
- 2) Análise sistêmica de concretos pré-espinelizados, utilizando-se as mesmas variáveis deste trabalho;
- 3) Análise sistêmica de concretos magnesianos, utilizando-se as mesmas variáveis deste trabalho;
- 4) Estudo de agentes quelantes para a hidratação da magnésia e da doloma, visando-se utilizar fontes de MgO não analisadas nesta dissertação;
- 5) Estudo do efeito da constrição, por meio de ensaios de choque térmico e corrosão em espaços engastados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] CALLISTER, W. D. Aplicações e processamento das cerâmicas. In: **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2000. p 291-307.

[2] SEMLER, C. E. Refractories review 2005 - update from China. **Refractories Applications and News**, v. 10, n. 4, p. 6-7, jul./ago., 2005.

[3] SEMLER, C. E. What's happening in India? **Refractories Applications and News**, v. 11, n. 5, p. 6-7, set./out., 2006.

[4] SEMLER, C. E. U.S. refractories industry - 2000 to 2005. **Refractories Applications and News**, v. 11, n. 6, p. 10-11, nov./dez., 2006.

[5] SEMLER, C. E. Update on refractories in Japan. **Refractories Applications and News**, v. 12, n. 5, p. 5-7, set./out., 2007.

[6] DUARTE, A. K. **O panorama da indústria de refratários da América Latina**. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br/asp/49cbc/index.asp>>. Acesso em: julho.2005.

[7] LEE, W. E. et al. Castable refractory concretes. **Internacional Materials Reviews**, v. 46, n. 3, p. 145-167, 2001.

[8] RIGAUD, M. Trends in the steel industry and developments of new refractory materials. **Refractories Applications and News**, v. 10, n. 5, p. 26-31, set./out., 2005.

[9] BUHR, A. Refractories for Steel Secondary Metallurgy. **CN-REFRACTORIES**, v. 6, n. 3, p. 19-30, 1999.

[10] SALOMÃO, R.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Aspectos da hidratação de óxido de magnésio em formulações de concretos refratários. **Cerâmica**, v. 52, p. 146-150, 2006.

[11] ZHOU, N.; HU, S.; ZHANG, S. Advances in modern refractory castables, **China's Refractories**, v. 13, n. 2, p. 3-12, 2004.

[12] HATTANDA, H.; KATO, A.; MORIMOTO, S. Advanced precast blocks. **Taikabutsu Overseas**, v. 19, n. 3, p. 39-43, 1999.

[13] FISHER, P. Benefits from the use of precast shape technology in refractory linings. **Refractories Applications and News**, v. 13, n. 1, p. 16-17, jan./fev., 2008.

[14] KRIETZ, L., Refractory castables. In: SCHACHT, C. A. **Refractories Handbook**. Nova Iorque: Marcel Dekker, 2004. p. 259-285.

[15] MADONO, M. Alumina raw materials for the refractory industry. **CN-REFRACTORIES**, v. 6, n. 3, p. 54-63, 1999.

[16] MYHRE, B. Microsilica in refractory castables - How does microsilica quality influence performance? In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 2005, EUA. **Proceedings...** Orlando: UNITECR'2005, p. 191-195.

[17] OLIVEIRA, I. R. et al. **Dispersão e Empacotamento de Partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000. 224 p.

[18] DE AZA, A. H. et al. New spinel-containing refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 737-744, 2003.

- [19] PARR, C. et al. The advantages of calcium aluminate cement containing castables for steel ladle applications. In: XXXII ALAFAR CONGRESS, 2004, Guatemala. **Proceedings...** Antigua: ALAFAR'2004, p 1-10.
- [20] O'DRISCOLL. Magnesite matters: the world of magnesite. In: MAGMIN CONFERENCE, 2005, Austria. **Proceedings...** Vienna: MagMin, 2005, p. 53-87.
- [21] LANDY, R. A., Magnesia refractories. In: SCHACHT, C. A. **Refractories Handbook**. Nova Iorque: Marcel Dekker, 2004. p. 109-149.
- [22] ROCHA, S. D. F.; MANSUR, M. B.; CIMINELLI, V. S. T. Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 79, p. 1-6, 2004.
- [23] JANSEN, H. Refractories for the production of steel. **CN-REFRACTORIES**, v. 6, n. 3, p. 15-18, 1999.
- [24] CARNIGLIA, S. C.; BARNA, G. Foundations of hot processing. In: **Handbook of Industrial Refractories Technology**. 1 ed. EUA: Noyes Publications, 1992. p. 25-65.
- [25] ZHANG, S.; LEE, W. E. Spinel-containing refractories. In: SCHACHT, C. A. **Refractories Handbook**. p. 215-258.
- [26] ALMATIS. **Magnesium aluminate spinels**. Disponível em: <<http://www.almatis.com/data-sheets>>. Acesso em: maio.2006.
- [27] GARCIA, J. R.; OLIVEIRA, I. R.; PANDOLFELLI, V. C. Processo de hidratação e os mecanismos de atuação de aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio. **Cerâmica**, v. 53, p. 42-56, 2007.

- [28] KOPANDA, J. E.; MACZURA, G. Production processes, properties and applications for calcium aluminate cements. In: HART, L. D. **Alumina Chemical Science and Technology Handbook**. Westerville: Am. Ceram. Soc., 1990, p. 171-184.
- [29] CARDOSO, F. A. et al. Effect of curing conditions on the properties of ultra-low cement refractory castables. **Refractories Applications and News**, v. 9, n. 2, p. 12-16, 2004.
- [30] ALCOA. **High alumina cements and chemical binders**. Africa do Sul: Institute of Refractories Engineering, 1996. 20 p.
- [31] ZHOU N.; LIU M.; ZHANG, S. Thermal behavior in relation to different bindings of alumina based castables in a temperature range 20-1000°C. In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 2005, EUA. **Proceedings...** Orlando: UNITECR'2005, p. 40-44.
- [32] RACHER, R. R. et al. Improvement in workability behavior of calcia-free hydratable alumina binders. In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 2005, EUA. **Proceedings...** Orlando: UNITECR'2005, p. 402-407.
- [33] HONGO, Y. ρ -alumina bonded castable refractories. **Taikabutsu Overseas**, v. 40, n. 4, p. 226-229, 1988.
- [34] YE, G.; TROCZYNSKI, T. Effect of magnesia on strength of hydratable alumina-bonded castable refractories. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 15, p. 3921-3926, 2005.

[35] XU, Z. P.; LU, G. Q. Hydrothermal synthesis of layered double hydroxides (LDHs) from mixed MgO and Al₂O₃: LDH formation mechanism, **Chem. Mat.**, v. 17, p. 1055-1062, 2005.

[36] AHARI, K. G.; SHARP, J. H.; LEE, W. E. Hydration of refractory oxides in castable bond systems-I: alumina, magnesia, and alumina-magnesia mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 495-503, 2002.

[37] MA, W.; BROWN, P. W. Mechanisms of reaction of hydratable aluminas. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 2, p. 453-456, 1999.

[38] SALOMÃO, R.; ISMAEL, M. R.; PANDOLFELLI, V. C. Hydraulic binders for refractory castables: mixing, curing and drying. **Ceramic Forum International (CFI)**, v. 84, p. 103-108, 2007.

[39] ALTUN, A. The effect of hydratable alumina on the properties of the SiC-, high alumina- and MgO-based self-flowing castables. In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 2005, EUA. **Proceedings...** Orlando: UNITECR'2005, p. 134-137.

[40] STUDART, A. R.; PANDOLFELLI, V. C.; GALLO, J. Dispersants for high-alumina castables. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 81, n. 4, p. 36-44, 2002.

[41] STUDART, A. R. et al. Effect of dispersants, fine powders on aluminum-containing refractory castables. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 83, n. 9, p. 9101-9107, 2004.

[42] HOMMER, H., WUTZ, K., Recent developments in deflocculants for castables. In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 2005, EUA. **Proceedings...** Orlando: UNITECR'2005, p. 186-190.

[43] NEMATI CARI BOZORG, Z. A., The effects of additives in alumina-spinel castables. In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 2005, Orlando, EUA. **Proceedings...** Orlando: UNITECR'2005, p. 214-220.

[44] STUDART, A. R. et al. High-alumina multifunctional refractory castables. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 80, n. 11, p. 34-40, 2001.

[45] PILEGGI, R. G. et al. High-performance refractory castables. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 81, n. 6, p. 37-42, 2002.

[46] PILEGGI, R. G. et al. High-performance refractory castables: particle size design. **Refractories Applications and News**, v. 8, n. 5, p. 17-21, 2003.

[47] PILEGGI, R. G. et al. How mixing affects the rheology of refractory castables - part 1. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 80, n. 6, p. 27-31, 2001.

[48] PILEGGI, R. G. et al. How mixing affects the rheology of refractory castables - part 2. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 80, n. 7, p. 38-42, 2001.

[49] PARR, C. D.; FRYDA, H.; ROESKY, R. Out of the mould and into the fire - a new perspective on the optimization of deflocculated castables. In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 2001, Mexico. **Proceedings...** Cancun: UNITECR'2001. p. 1633-1649.

[50] INNOCENTINI, M. D. M. et al. Dewatering refractory castables. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 80, n. 7, p. 38-42, 2004.

[51] INNOCENTINI, M. D. M. et al. Drying stages during the heating of high-alumina, ultra-low-cement refractory castables. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 7, p. 1146-1148, 2003.

[52] INNOCENTINI, M. D. M. et al. Vaporization processes and pressure buildup during dewatering of dense refractory castables. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 9, p. 1500-1503, 2003.

[53] INNOCENTINI, M. D. M. et al. The drying behavior of high-alumina ultra-low-cement refractory castables under different heating rates. **Refractories Applications and News**, v. 7, n. 5, p. 17-20, 2002.

[54] REED, J. S. Firing. In: **Principles of Ceramic Processing**. 2. ed. Nova Iorque: John Willey & Sons, 1995. p. 583-624.

[55] RAZOUK, R. I.; MIKHAIL, R. S. The hydration of magnesium oxide from vapor phase. **Journal of Physical Chemistry**, v. 62, p. 920-925, 1958.

[56] KITAMURA, A.; ONIZUKA, K.; TANAKA, K. Hydration characteristics of magnesia. **Taikabutsu Overseas**, v. 16, n. 3, p. 3-11, 1995.

[57] BRANDÃO, P.; GONÇALVES, G. E.; DUARTE, A. K. Mechanisms of hydration/carbonation of basic refractories - part I. **Refractories Applications and News**, v. 3, n. 2, p. 6-9, 1998.

[58] BRANDÃO, P.; GONÇALVES, G. E.; DUARTE, A. K. Mechanisms of hydration/carbonation of basic refractories - part II: investigation of the kinetics of formation of brucite in fired basic bricks. **Refractories Applications and News**, v. 3, n. 2, p. 9-11, 1998.

[59] BRANDÃO, P.; GONÇALVES, G. E.; DUARTE, A. K. Mechanisms of hydration/carbonation of basic refractories - part III. **Refractories Applications and News**, v. 8, n. 6, p. 23-26, 1998.

[60] CHATTERJI, S. Mechanism of expansion of concrete due to the presence of dead-burnt CaO and MgO. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 1, p. 51-56, 1995.

[61] LAUZON, P. et al. Hydration studies on magnesia-containing refractories. In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 2003, Japão. **Proceedings...** Osaka: UNITECR'2003. p. 54-57.

[62] BIER, T. A. et al. Chemical interactions in calcium aluminate cement based castables containing magnesia. In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 1997, EUA. **Proceedings...** New Orleans: UNITECR'1997. p. 15-21.

[63] BIER, T. A. et al. Chemical interaction of MgO in spinel forming castables. In: XXI ALAFAR CONGRESS, 1998, Peru. **Proceedings...** Lima: ALAFAR'1998. p. 267-276.

[64] YE, G.; TROCZYNSKI, T. Hydration of hydratable aluminas in presence of various forms of MgO. **Ceramics International**, v. 32, p. 257-263, 2005.

[65] ISMAEL, M. R.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Otimização do uso de sol de sílica como agente ligante para concretos refratários. **Cerâmica**, v. 52, n. 312, p. 92-97, 2006.

[66] LYON, J. E.; FOX, T. U.; LYONS, J. W. Phosphate bonding of magnesia refractories. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 45, n. 12, p. 1078-1081, 1966.

[67] INNOCENTINI, M. D. M. et al. Assessment of mass loss and permeability changes during the dewatering process of refractory castables containing polypropylene fibers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 8, p. 2110-2112, 2002.

[68] ANDERSON, P. J.; HORLOCK, R. F.; OLIVER, J. F. Interaction of water with the magnesium oxide surface. **Transaction of the Faraday Society**, v. 61, n. 516, p. 2754-2762, 1965.

[69] LEE, W. E.; MOORE, R. E. Evolution of in-situ refractories in the 20th century. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 6, p. 1385-1410, 1998.

[70] ODEGARD, C. et al. Flow and properties of MgO based castables. In: XXXII ALAFAR CONGRESS, 2004, Guatemala. **Proceedings...** Antigua: ALAFAR'2004, p 1-11.

[71] ZHOU, N. et al. MgO-SiO₂-H₂O bonded MgO based castables. In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 2003, Japão. **Proceedings...** Osaka: UNITECR'2003, p. 2-8.

[72] ZHOU, N. et al. Magnesium-silica-hydrate bonded MgO-Al₂O₃ castables. In: 38th ANNUAL CONFERENCE OF METALLURGISTS, 1999, Canada. **Proceedings...** Quebec City: 38th Annual Conference of Metallurgists, p. 2-6.

[73] KANEYASU, A.; YAMAMOTO S.; YOSHIDA, A. Magnesia raw materials with improved hydration resistance. **Taikabutsu Overseas**, v. 17, n. 2, p. 21-26, 1996.

[74] YOSHIDA, A.; NEMOTO, T.; KANEYASU, A. Evaluation method for hydration resistance of magnesia fine powder and effect of B₂O₃ content in magnesia raw materials. In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON

REFRACTORIES, 2003, Japão. **Proceedings...** Osaka: UNITECR'2003. p. 21-30.

[75] GU, H. et al. The hydration resistance of CaO-MgO clinker treated by $H_2C_2O_4$ solution. In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 2003, Japão. **Proceedings...** Osaka: UNITECR'2003. p. 422-425.

[76] KINGERY, W. D. Structure of crystals. **Introduction to Ceramics**. 2.ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1960. p. 81-139.

[77] BRADT, R. C. Mg-Al spinel: is it the mullite of the 21st century? **Refractories Applications and News**, v. 9, n. 4, p. 8-10, jul./ago. 2004.

[78] OCHIAI, Y. et al. Application of monolithic lining for the steel ladle at Kakogawa Works. In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 1995, Japão. **Proceedings...** Osaka: UNITECR'95, 1995, p. 203-210.

[79] MORI, J. Structure change of alumina castable by addition of magnesia or spinel. **Taikabutsu Overseas**, v. 15, n. 3, p. 20-23, 1995.

[80] ITOSE, S. et al. Improvement in the durability of alumina-spinel steel ladle castable containing spinel fine powder. **Taikabutsu Overseas**, v. 22, n. 1, p. 26-30, 2002.

[81] KOBAYASHI, M. et al. Use of alumina-magnesia castables in steel ladle sidewalls. **Taikabutsu Overseas**, v. 17, n. 3, p. 39-44, 1997.

[82] MOLIN, A. et al. Corrosion mechanism of spinel forming and spinel containing refractory castables in lab and plant conditions. In: UNIFIED

INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 2005, EUA. **Proceedings...** Orlando: UNITECR'2005, p. 57-62.

[83] CHEN, S. K. et al. Thermal characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-spinel}$ castables for steel ladles. **Ceramics International**, v. 28, p. 811-817, 2002.

[84] KO, Y. C. Properties and production of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Spinel}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ castables for steel ladles. **Ceramic News**, v. 6, n. 1, p. 51-56, 2002.

[85] SUGAWARA, M.; ASANO, K. The recent developments of castable technology in Japan. In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 2005, EUA. **Proceedings...** Orlando: UNITECR'2005, p. 30-34.

[86] MUKHOPADHYAY, S.; DAS PODDAR, P. K. Effect of preformed and in situ spinels on microstructure and properties of a low cement refractory castables. **Ceramics International**, v. 30, p. 369-380, 2004.

[87] BHATNAGAR, V.; MUKHOPADHYAY, S.; NATARAJAN, C. Development of improved quality spinel castable for steel ladle bottom. In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 2005, EUA. **Proceedings...** Orlando: UNITECR'2005, p.162-166.

[88] MORI, J. et al. Material design of monolithic refractories for steel ladle. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 69, n. 7, p. 1172-1176, 1990.

[89] KO, Y. C. Role of spinel composition in the slag resistance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-spinel}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ castables. **Ceramics International**, v. 28, p. 805-810, 2002.

[90] NAKAGAWA, Z. et al. Effect of corundum/periclase sizes on expansion behavior during synthesis of spinel. In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 1995, EUA. **Proceedings...** EUA: UNITECR'2005. p. 379-386.

[91] CARTER, R. E. Mechanism of solid-state reaction between magnesium oxide and aluminum oxide and between magnesium oxide and ferric oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 44, n. 3, p. 116-120, 1997.

[92] RIGAUD, M.; PALCO, S.; WANG, N. Spinel formation in the MgO-Al₂O₃ system relevant to basic oxides. In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 1995, Japão. **Proceedings...** Osaka: UNITECR'95, 1995, p. 387-394.

[93] KIYOTA, Y. Reduction of permanent linear change of Al₂O₃-MgO castable. In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 2007, Alemanha. **Proceedings...** Dresden: UNITECR'2007, p. 546-549.

[94] DEKKERS, R.; WOENSDREGT, C. F. Crystal structural control on surface topology and crystal morphology of normal spinel (MgAl₂O₄). **Journal of Crystal Growth**, v. 236, p. 441-454, 2002.

[95] FUJIYOSHI, K. Synthesis of whisker-like MgAl₂O₄ spinel from gibbsite and magnesium acetate. **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 22, n. 4, p. 294-301, 2002.

[96] HASHIMOTO, S.; YAMAGUCHI, A. Synthesis of MgAl₂O₄ whiskers by an oxidation-reduction reaction. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 2, p. 491-494, 1996.

[97] JAYASEELAN, D. D. et al. Template formation of magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel microplatelets in molten salt. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 4745-4749, 2007.

[98] ZHANG, S. et al. Molten salt synthesis of magnesium aluminate spinel powder. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 2, p. 1724-1726, 2006.

[99] HASHIMOTO, S. et al. Synthesis of magnesium aluminate spinel platelet and magnesium sulfate precursors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 11, p. 1959-1961, 2003.

[100] AKSEL, C.; KASAP, F.; SESVER, A. Investigation of parameters affecting grain growth of sintered magnesite refractories. **Ceramics International**, v. 31, p. 121-127, 2005.

[101] SOUDIER, J. Understanding and optimisation of MgO hydration resistance and spinel formation mechanisms for increasing performances of DVM used in crucible induction furnaces melting steel. In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 2005, EUA. **Proceedings...** Orlando: UNITECR'2005, p. 679-683.

[102] IDE, K. et al. Expansion Behavior of Alumina-Magnesia Castables. **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 25, n. 3, p. 202-208, 2005.

[103] MORI, J.; TORITANI, Y.; TANAKA, S. Development of alumina-magnesia castable for steel ladle. In: Unified Internacional Conference on Refractories, 1995, Japão. **Proceedings...** Japão: UNITECR'1995. p. 171-178.

[104] SARPOOLAKY, H.; AHARI, K. G.; LEE, W. E. Influence of *in situ* formation on microstructural evolution and properties of castables refractories. **Ceramics International**, v. 28, p. 487-493, 2002.

[105] MYHRE, B.; SANDBERG, B.; HUNDERE, A. M. Castables with MgO-SiO₂-Al₂O₃ as bond phase. In: XXVI ALAFAR CONGRESS, 1997, Porto Rico. **Proceedings...** San Juan: ALAFAR'1997, p. 1-10.

[106] ODEGARD, C.; FELDBORG, H.; MYHRE, B. Magnesia-Silicate-Hydrate bonded MgO Castables. In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 2001, Mexico. **Proceedings...** Mexico: UNITECR'2001, p. 2-11.

[107] CUNHA-DUNCAN, F. N.; BRADT, R. C. Synthesis of magnesium aluminate spinels from bauxites and magnesias. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 12, p. 2995-3003, 2002.

[108] TAWARA, M. et al. Application of alumina-magnesia castable in high temperature steel ladles. **Taikabutsu Overseas**, v. 16, n. 2, p. 17-19, 1996.

[109] JONO, K.; MORI, J.; TORITANI, Y. Effect of alumina grain size on spinel formation. **Taikabutsu Overseas**, v. 16, n. 3, p. 12-16, 1996.

[110] ZHANG, Z.; LI, N. Effect of polymorphism of Al₂O₃ on the synthesis of magnesium aluminate spinel. **Ceramics International**, v. 31, p. 583-589, 2005.

[111] NAGAI, B.; MATSUMOTO, O.; ISOBE, T. Development of high-alumina castable for steel ladles (findings on spinel formation in alumina-magnesia castable). **Taikabutsu Overseas**, v. 10, n. 1, p. 23-28, 1990.

[112] NANDI, P. et al. Effect of silica and temperature on spinel-based high-alumina castables. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 31, p. 65-69, 2000.

[113] FUHRER, M., HEY, A., LEE, W. E., Microstructural evolution in self-forming spinel/calcium aluminate castable refractories. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 813-820, 1998.

[114] VÁZQUEZ, B. A.; CABALLERO, A.; PENA, P. Quaternary system Al_2O_3 - CaO - MgO - SiO_2 :I, study of the crystallization volume of Al_2O_3 . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 12, p. 2195-2199, 2003.

[115] VÁZQUEZ, B. A.; CABALLERO, A.; PENA, P. Quaternary system Al_2O_3 - CaO - MgO - SiO_2 :II, study of the crystallization volume of MgAl_2O_4 . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 7, p. 1949-1957, 2005.

[116] DEVRIES, R. C.; OSBORN, E. F. Phase equilibria in high-alumina part of the system CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 40, n. 1, p. 6-15, 1957.

[117] SIMONIN, F. et al. Thermomechanical behavior of high-alumina refractory castables with synthetic spinel additions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 10, p. 2481-2490, 2000.

[118] NANBA, M. et al. Thermal characteristics of castables for teeming ladle. **Taikabutsu Overseas**, v. 16, n. 3, p. 17-21, 1996.

[119] SHIRAMA, N.; MURAKAMI, K.; SHIMIZU, I. Development of low silica wet gunning material for steel ladles. **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 22, n. 2, p. 161-163, 2002.

[120] DÍAZ, L. A. et al. Alumina-rich refractory concretes with added spinel, periclase and dolomite: a comparative study of their microstructural evolution with temperature. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 1499-1506, 2005.

[121] AUVRAY, J. M.; GAULT, C.; HUGER, M. Evolution of elastic properties and microstructural changes versus temperature in bonding phases of alumina

and alumina-magnesia refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 3489-3496, 2007.

[122] CHAN, C. F.; KO, Y. C. Effect of CaO content on the hot strength of alumina-spinel castables in the temperature range of 1000° to 1500°C. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 11, p. 2957-2960, 1998.

[123] BÜCHEL, G. et al. Bonite - A new raw material alternative for refractory innovations. In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 2005, EUA. **Proceedings...** Orlando: UNITECR'2005, p. 462-467.

[124] SATO, M. et al. Alumina cement for advanced monolithic refractories. **Taikabutsu Overseas**, v. 19, n. 3, p. 44-48, 1999.

[125] KHALIL, N. M. Heat resistance and thermomechanical behaviour of ultralow and zero cement castables. **British Ceramic Transactions**, v. 103, n. 1, p. 37-41, 2004.

[126] ADACHI, K. et al. Progress in ladle techniques at Kawasaki Steel, Mizushima Works. In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 1995, Japão. **Proceedings...** Osaka: UNITECR'95

[127] MacZURA, G.; MADONO, M. Low moisture regular corundum/spinel castables with superior properties. In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 1995, Japão. **Proceedings...** Osaka: UNITECR'95, 1995, 179-186.

[128] ZHANG, S. et al. Alumina dissolution into silicate slag. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 4, p. 897-903, 2000.

[129] KO, Y. C.; LAY, J. T. Thermal expansion characteristics of alumina-magnesia and alumina-spinel castables in the temperature range 800°-1650°C. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 11, p. 2872-2874, 2000.

[130] AN, L.; CHAN, H. M.; SONI, K. K. Control of calcium hexaluminate grain morphology in *in-situ* toughened ceramic composites. **Journal of Materials Science**, v. 31, p. 3223-3229, 1996.

[131] DE JONGHE, L. C.; SCHMID, H.; CHANG, M. Interreaction between Al_2O_3 and CaO- Al_2O_3 melt. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, n. 1, p. 27-30, 1984.

[132] COOK, R. F.; SCHROTT, A. G. Calcium segregation to grain boundaries in alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 71, n. 1, p. 50-58, 1988.

[133] CINIBULK, M. K. Effect of precursors and dopants on the synthesis and grain growth of calcium hexaluminate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 12, p. 3157-3168, 1998.

[134] CINIBULK, M. K.; HAY, R. S. Textured magnetoplumbite fiber-matrix interphase derived from sol-gel fiber coatings. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 5, p. 1233-1246, 1996.

[135] BAIK, S.; WHITE, C. L. Anisotropic calcium segregation to the surface of Al_2O_3 . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 70, n. 9, p. 682-688, 1987.

[136] BAIK, S.; MOON, J. H. Effects of magnesium oxide on grain-boundary segregation of calcium during sintering of alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 4, p. 819-822, 1991.

[137] CINTRA, G. B. **Resistência ao choque térmico de concretos aluminosos espinelizados**. São Carlos: UFSCar/DEMa, 2007. 30 p. Relatório de Mestrado.

[138] CINTRA, G. B. et al. Espinelização *in-situ* e seu efeito sobre a resistência ao choque térmico de concretos refratários, aceito para publicação na **Revista Cerâmica**, 2007.

[139] CINTRA, G. B. et al. Teor de cimento e seus efeitos sobre a resistência ao choque térmico de concretos refratários, aceito para publicação na **Revista Cerâmica**, 2008.

[140] CINTRA, G. B. et al. Tamanho de grão do MgO e seus efeitos sobre a espinelização *in-situ* e a resistência ao choque térmico, aceito para publicação no **52º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2008.

[141] RISBUD, S. H.; PASK, J. A. SiO₂-Al₂O₃ metastable phase equilibrium diagram without mullite. **Journal of Materials Science**, v. 13, p. 2449-2454, 1978.

[142] YANG, Z. X. et al. Effects of spinel formation in Al₂O₃-MgO refractory castables. In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 2005, EUA. **Proceedings...** Orlando: UNITECR'2005, p. 129-133.

[143] FACTSAGE - THERMFACT AND GTT TECHNOLOGIES. **Phase diagrams & documentation download**. Disponível em: <<http://www.factsage.com>>. Acesso em: set.2007.