

Tamanho de grão do MgO e seus efeitos na resistência ao choque térmico de concretos refratários espinelizados *in-situ*

(MgO grain size and the thermal shock performance of in-situ spinel refractory castables)

G. B. Cintra¹, M. A. L. Braulio¹, L. R. M. Bittencourt², V. C. Pandolfelli¹

¹Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais - GEMM, Departamento de Engenharia de Materiais Universidade Federal de S. Carlos, Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, S. Carlos, SP 13565-905

²Magnesita S.A., Centro de Pesquisas e Desenvolvimento - CPqD, Praça Louis Enschede, 240, Contagem, MG vicpando@power.ufscar.br

Resumo

Panelas de refino secundário do aço apresentam importante papel na cadeia produtiva da indústria siderúrgica. O adequado desempenho destas está atrelado ao seu revestimento refratário, composto em sua maior parte por concretos espinelizados que protegem a carcaça metálica do contato direto com o aço fundido. No entanto, o desgaste causado pela ciclagem térmica compromete a sua vida útil, aumentando a necessidade de parada para reparo e elevando os custos operacionais. A degradação por choque térmico pode ser minimizada por meio da incorporação de mecanismos de tenacificação que dificultam a propagação das trincas. O objetivo deste trabalho é incorporar estes mecanismos nesta classe de concretos, variando-se o tamanho e a pureza dos grãos de magnésia, que é uma das matérias-primas utilizadas na formação de espinélio *in-situ* em concretos aluminosos. Os resultados indicam que as diferenças microestruturais na porosidade e no microtrincamento causadas pelos distintos tamanhos e purezas de MgO alteraram o dano sofrido por choque térmico.

Palavras-chave: concreto refratário, espinélio, choque térmico.

Abstract

Spinel containing aluminous refractory castables are currently used in steel ladles as lining protection due to the corrosive action of molten steel. The vessel's performance is directly associated with the refractories one. However, the castables are subjected to abrupt temperature changes due to the heating and cooling cycles which most likely are one of the main causes of the working life shortening, increasing the production cost. The thermal shock resistance can be improved by toughening mechanisms which increase the work of fracture of these castables, consequently reducing the crack damage. Therefore, the objective of this work was to characterize the MgO grain size and purity effects on the microstructure of in-situ spinel castable and their consequences on damage due to thermal shock. The attained results indicated that the differences on porosity and microcracking caused by MgO grain size and purity affect the thermal shock performance.

Keywords: refractory castables, spinel, thermal shock.

INTRODUÇÃO

A utilização de concretos refratários contendo espinélio ($MgAl_2O_4$) no setor siderúrgico têm crescido consideravelmente nos últimos anos devido às excelentes propriedades termomecânicas, anti-corrosivas e refratárias associadas a esta fase, propiciando sua aplicação como revestimento de proteção de panelas de refino secundário do aço [1]. No entanto, a vida útil destes revestimentos tem sido reduzida devido ao desgaste estrutural provocado pelo choque térmico decorrente dos ciclos de carregamento e descarregamento do metal líquido. Esta ciclagem térmica gera tensões termomecânicas capazes de nuclear e propagar trincas que danificam o concreto, aumentando a necessidade de parada operacional do equipamento para troca e reparo

do refratário, elevando os custos para a indústria siderúrgica [1]. Para reduzir este tipo de dano são utilizados mecanismos de tenacificação, ou seja, elementos da microestrutura que aumentam a energia de fratura do material, dificultando a propagação das trincas [2, 3]. Estes mecanismos podem ser incorporados aos concretos por meio da correta seleção das matérias-primas e controle das etapas de processamento.

No caso de concretos aluminosos contendo espinélio, uma das principais matérias-primas é a magnésia (MgO), utilizada na reação de formação do espinélio *in-situ* em temperaturas elevadas. Alterações no tamanho e na pureza do grão de magnésia afetam o processo de espinelização, gerando modificações na microestrutura final dos concretos, principalmente em relação à porosidade, ao microtrincamento e à expansão residual [3-5]. A literatura

mostra que a utilização de magnésia com maior tamanho de partícula acarreta em aumento da porosidade e da expansão do sistema [4]. Adicionalmente, é sugerido que o tamanho dos poros formados está diretamente relacionado aos tamanhos dos grãos de MgO [5]. Outro efeito importante é a formação de microtrincas devido às diferenças entre os coeficientes de expansão térmica do MgO e dos demais componentes do concreto (alumina e espinélio) [3]. Além dos efeitos sobre a espinelização, o tamanho de grão de MgO afeta indiretamente a formação de CA_6 (hexa-aluminato de cálcio), devido à quantidade de alumina fina reagida durante a formação do espinélio. De acordo com Ide e colaboradores, grãos maiores de magnésia consomem menos alumina fina da matriz, deixando maior quantidade deste óxido para a formação do CA_6 ($CaO \cdot 6Al_2O_3$). O CA_6 formado a partir de grãos mais finos de alumina possui menor capacidade de acomodação gerando maior expansão residual e maior microtrincamento [4].

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é analisar o efeito do tamanho de grão de magnésia sobre a formação de poros e microtrincas em concretos espinelizados, e avaliar as suas conseqüências sobre o dano por choque térmico. Complementarmente, foram feitas comparações entre magnésias com diferentes purezas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Matérias-primas e processamento

A fim de avaliar o efeito do tipo de grão de MgO sobre o comportamento termomecânico de concretos aluminosos com formação de espinélio *in-situ*, foram preparadas quatro composições com diferentes tamanhos de grão e purezas de magnésia, conforme Tabela abaixo.

Tabela I - Concretos aluminosos formulados com diferentes tipos de grão de MgO.

[Table I - Alumina castables compositions containing different MgO grain sizes.]

Nomenclatura	Tamanho de grão de MgO	Pureza (MgO)	CaO/SiO ₂
A45	>45 μm	95%	0,36
A100	>100 μm		
B5	>5 μm	98%	2,54
B45	>45 μm		

Os concretos foram formulados para resultar 21%-p de espinélio em sua composição final. Para compor os agregados, foram utilizadas aluminas tabulares ($d_{max} \leq 6$ mm, Almatis-EUA). A matriz foi projetada com o uso de alumina reativa CL370 (Almatis-EUA), 1%-p de microssilica 971 U (Elkem Materials-Noruega) e sinter de magnésia ($d_{max} \leq 45$ μm ou $d_{max} \leq 100$ μm para aquele com 95%-p de MgO e $d_{max} \leq 5$ μm ou $d_{max} \leq 45$ μm para o sinter com 98%-p de MgO, Magnesita S.A.-Brasil). A razão CaO/SiO₂ mostrou-se distinta para os dois tipos de sinter, sendo

menor nos casos onde a magnésia é menos pura, sugerindo maior presença de SiO₂. Como ligante, foi utilizado 6%-p de cimento de aluminato de cálcio (Secar 71, Kerneos-França). Utilizou-se 0,2%-p de um policarboxilato (Bayer-Alemanha) como dispersante.

Formulações com coeficientes de empacotamento $q = 0,26$ foram projetadas pelo modelo de Alfred com um software desenvolvido em parceria entre o grupo de pesquisa GEMM/DEMa/UFSCar e a Alcoa Alumínio S.A.. Os concretos foram elaborados com teores de água que promoveram uma fluidez mínima inicial sobre vibração de 80%, permitindo moldagem adequada.

Os concretos foram moldados na forma de barras de secção retangular com dimensões aproximadas 150 mm x 25 mm x 25 mm, curados em ambiente saturado por 24 h, calcinados a 600 °C e sinterizados por 5 h de patamar em três temperaturas distintas: 1150 °C, 1300 °C e 1500 °C.

Ensaio de caracterização da microestrutura

Para caracterizar as microestruturas dos concretos, foram medidas as seguintes propriedades: porosidade aparente (ASTM C 830-93), variação linear dimensional, módulo elástico (ASTM C 1198-91) e resistência mecânica (ASTM C 133-94). Complementarmente, foram analisadas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para amostras sinterizadas a 1500 °C (SEM Hitachi S-510, Tokyo, Japão) e análise quantitativa das fases formadas utilizando difração de raios X (Siemens, modelo D5005 - software TOPAS, Bruker-AXS, Alemanha).

A porosidade aparente foi obtida com o método de Arquimedes, com imersão em querosene. A variação linear dimensional (VLD) foi medida por meio da variação percentual do comprimento das barras de concreto antes e após a sinterização, sendo um indicativo da expansão residual do concreto após a queima. No caso dos concretos utilizados neste trabalho, esta expansão pode ser associada com o desenvolvimento de fases em altas temperaturas.

O módulo elástico foi obtido pelo método de ressonância de barras, utilizando-se o equipamento Scanelastic desenvolvido pelo GEMM/DEMa/UFSCar em parceria com empresa ATCP do Brasil. Este experimento também foi utilizado para mensurar o dano provocado pelos ciclos de choque térmico sobre os corpos de prova, uma vez que o módulo elástico é fortemente afetado pela propagação de trincas. Outra vantagem é a natureza não destrutiva desta técnica, permitindo o acompanhamento da degradação do módulo elástico em uma mesma amostra.

As medidas de resistência mecânica foram feitas por meio do ensaio de flexão 3 pontos (MTS Systems Corp., modelo 810, EUA) em corpos de prova na forma de barras. A taxa de aplicação de carga foi de 24,9 N/s e o módulo de ruptura obtido conforme a equação:

$$\sigma_t = \frac{3PL}{2BH^2} \left(\frac{L/2 - x}{L/2} \right) \quad (A)$$

onde P é a força aplicada no instante da fratura (N), L é a distancia entre os apoios (mm), B e H são respectivamente largura e altura da barra (mm), e X é o fator de correção e corresponde a distância entre a posição onde ocorreu a fratura e o centro da amostra. Assim como o módulo elástico, a resistência mecânica fornece um indicativo do dano causado pelo choque térmico, sendo mais influenciada pelo tamanho da trinca gerada.

Ensaio de caracterização do dano por choque térmico

O dano por choque térmico foi avaliado pelo método de ciclos múltiplos (fadiga térmica), no qual os corpos de prova foram submetidos a diversos ciclos de aquecimento e resfriamento bruscos, mantendo a diferença de temperatura fixa. Estipulou-se como sendo um ciclo completo o processo de aquecer as amostras por 15 min em um forno que já se encontrava em uma temperatura fixa de 1025 °C, sendo posteriormente resfriadas em temperatura ambiente por mais 15 min, caracterizando assim um ΔT aproximado de 1000 °C. Foram utilizadas 4 barras por composição, na qual cada barra foi submetida até 10 ciclos de choque térmico.

A degradação provocada pela propagação de trincas foi monitorada pela variação do módulo elástico em função do número de ciclos e pela resistência mecânica residual medida após o término do ensaio (10 ciclos). Como critério de avaliação, utilizou-se a queda percentual de módulo elástico para indicar a eficiência dos mecanismos de tenacificação. Complementarmente, foram analisados os valores absolutos de módulo elástico e resistência mecânica, a fim de examinar a condição final do concreto, permitindo uma seleção mais adequada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, analisou-se a influência da granulometria do MgO sobre a formação de fases em função da temperatura de queima (Tabela II). Os resultados sugerem que grãos menores são mais reativos, favorecendo a ocorrência da espinelização em temperaturas inferiores (presença de 10%-p de espinélio no A45 e ausência no A100, para concretos queimados a 1150 °C). Adicionalmente, observa-se que o A45 possui maior quantidade espinélio e menos MgO livre que o A100, evidenciando uma cinética de reação mais rápida. Estas diferenças geradas na temperatura de espinelização, na formação do espinélio e no consumo de MgO alteram significativamente a microestrutura, e conseqüentemente, as propriedades físicas e mecânicas dos concretos, como mostram as Figs. 1 e 2.

Os resultados de VLD (Fig. 1) indicam que entre 1150 °C e 1300 °C as duas composições possuem comportamento expansivo semelhante, atribuído ao balanço entre maior espinelização no A45 e formação de poros maiores no A100. Em 1500 °C ambas apresentam grande expansão devido à formação do CA_6 , sendo mais acentuada para o A100. Neste caso a expansão é maior, pois o CA_6 é formado a partir da alumina fina da matriz, presente em maior quantidade

Tabela II - Distribuição quantitativa das fases de acordo com a temperatura de queima.

[Table II - Quantitative analyses of castables components for different sintering temperatures.]

Composição	Temperatura (°C)	Componentes (% em peso)		
		MgO	Espinélio	CA_6
A45	1150	3	10	0
	1300	1	16	0
	1500	0	21	14
A100	1150	6	0	0
	1300	6	4	0
	1500	2	16	16

nos concretos com grãos mais grosseiros, devido ao menor consumo desta durante a reação de espinelização.

A porosidade apresenta comportamento semelhante ao das curvas de VLD, sendo que entre 1150 °C e 1300 °C os valores são ligeiramente superiores para o A100, possivelmente relacionado com o excesso de MgO livre gerando microtrincas. Em 1500 °C o aumento da porosidade para as duas composições está associado ao aumento do microtrincamento decorrente da formação do CA_6 , sendo maior para o A100 onde a acomodação do CA_6 é menor. O CA_6 possui normalmente o hábito cristalino acicular que ao crescer tenciona a estrutura podendo gerar microtrincamento [6].

Entre 1150 °C e 1300 °C, os valores de módulo elástico e de resistência mecânica do A100 ficaram sempre abaixo daqueles do A45 (Fig. 2), provavelmente devido ao maior microtrincamento associado à presença de MgO livre em maior quantidade. Em 1500 °C este microtrincamento se acentua com a formação do CA_6 , levando à uma queda significativa das propriedades mecânicas do concreto, como pode ser visualizado na Fig. 3. Observa-se também que, para os concretos A45 e A100, a resistência mecânica e o módulo

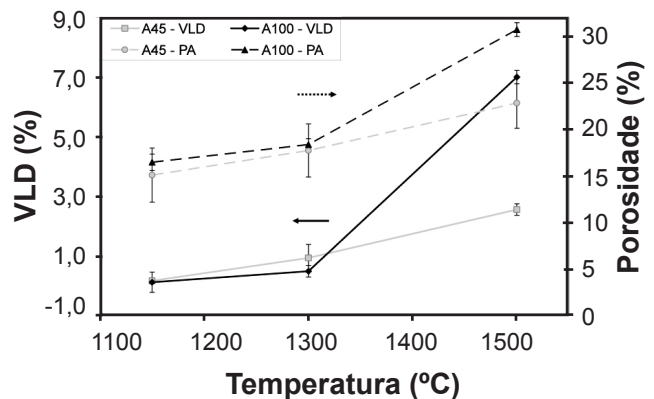


Figura 1: Expansão residual e porosidade aparente em função da temperatura de queima para concretos A45 e A100.

[Figure 1: Residual expansion and apparent porosity as a function of sintering temperature for castables A45 and A100.]

elástico mostraram-se correlacionados, como já fora relatado em outros concretos em trabalhos anteriores [7].

Estas diferenças geradas na porosidade e no microtrincamento afetaram diretamente o comportamento termomecânico dos concretos, como mostram as Figs. 4, 5 e 6. Primeiramente, observa-se que a degradação sofrida pelos concretos A45 varia mais com temperatura de queima, fato atribuído a cinética de reação mais rápida, e com isso,

mais sensível às variações de temperatura. De 1150 °C para 1300 °C, nota-se redução na queda percentual de módulo elástico do A45, indicando maior eficiência dos mecanismos de tenacificação envolvidos, no caso, redução no número de microtrincas (diminuição do teor de MgO) e aumento da quantidade de poros e de espinélio. Para o A100, a variação da queda percentual nesta faixa de temperatura foi pequena, mesmo observando-se alterações na quantidade de espinélio

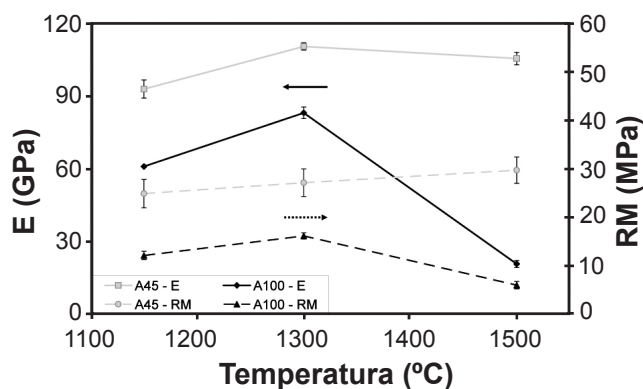


Figura 2: Módulo elástico e resistência mecânica em função da temperatura de queima para concretos A45 e A100.

[Figure 2: Elastic modulus and mechanical strength as a function of sintering temperature for castables A45 and A100.]

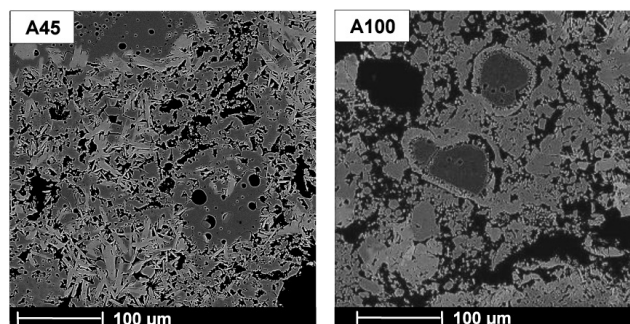


Figura 3: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de concretos contendo tamanhos de grão de MgO distintos, após queima a 1500 °C por 5 h.

[Figure 3: SEM micrographs of different MgO grain size containing castables, after firing at 1500 °C for 5 h.]

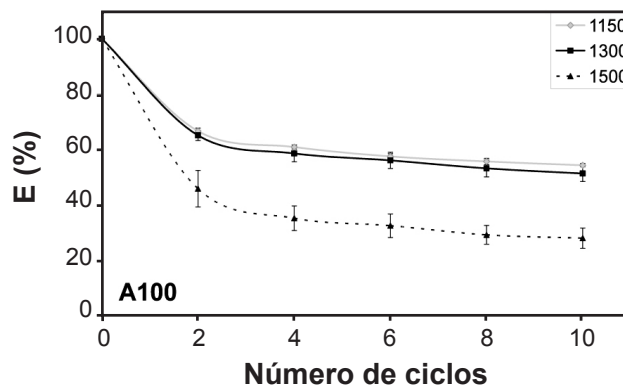
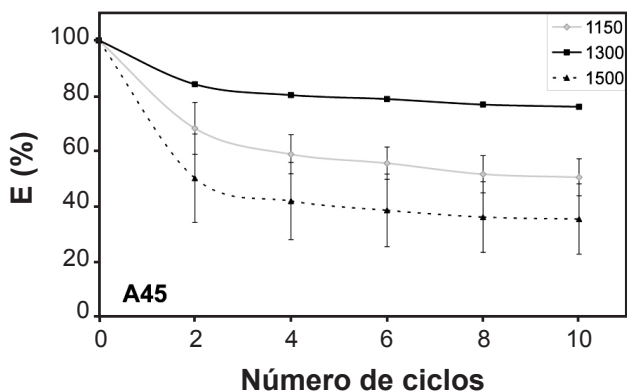


Figura 4: Queda percentual do módulo elástico em função do número de ciclos de choque térmico, em concretos A45 e A100.

[Figure 4: Elastic modulus percentage loss as a function of the thermal shock cycling for castables A45 and A100.]

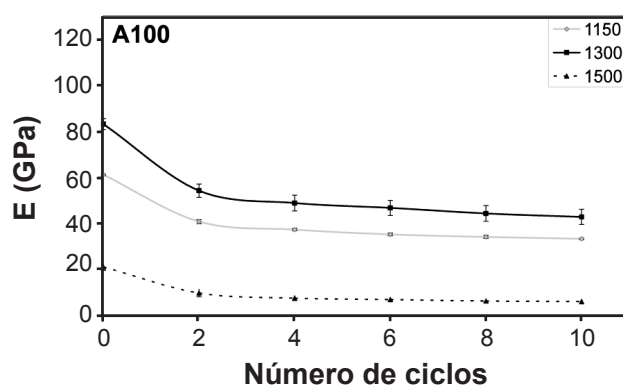
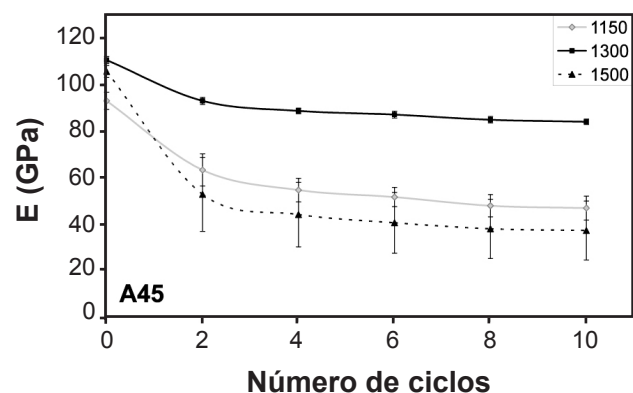


Figura 5: Variação do módulo elástico em função do número de ciclos de choque térmico, em concretos A45 e A100.

[Figure 5: Elastic modulus as a function of the thermal shock cycling for castables A45 and A100.]

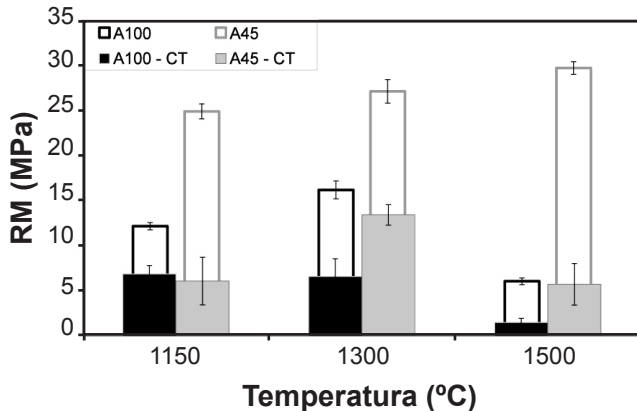


Figura 6: Medida da resistência mecânica antes e após (CT) 10 ciclos de choque térmico ($\Delta T=1000$ °C).

[Figure 6: Mechanical strength before and after (CT) 10 thermal shock cycles ($\Delta T=1000$ °C).]

formado. Porém, o teor de MgO permaneceu o mesmo, sugerindo um microtrincamento semelhante que prevalece na determinação do comportamento termomecânico. Em 1500 °C, tanto o A45 quanto o A100 apresentaram queda percentual significativa, atribuída à coalescência de microtrincas, comprometendo a atuação dos mecanismos de tenacificação. Observa-se também que a queda foi mais intensa no A100, uma vez que a quantidade de microtrincas pré-existentes (oriundas da presença do MgO livre e da menor acomodação do CA_6) era maior.

Em todos os casos, os valores absolutos finais de módulo elástico e resistência mecânica (Figs. 5 e 6) dos concretos A45 mostraram-se superiores aos do A100. Em 1500 °C, por exemplo, os concretos A100 apresentaram resistência mecânica final muito baixa, indicando a presença de grandes defeitos, o que pode prejudicar o desempenho adequado do refratário e reduzir sua vida útil durante a aplicação. Vale destacar que a formação de espinélio favoreceu o aumento à resistência ao dano, enquanto a formação de CA_6 aumentou a degradação sofrida.

Também foram comparadas granulometrias mais finas, porém com magnésias mais puras (B5 e B45), a fim de caracterizar os efeitos da cinética de reação nesta faixa de tamanho. Os resultados da Tabela III mostram que as fases formadas e suas respectivas quantidades são praticamente as mesmas para as duas composições. A diferença mais marcante diz respeito à formação de CA_6 ligeiramente superior para o B45.

Devido à semelhança na cinética de reação, as curvas de VLD e porosidade apresentaram comportamento muito próximas, principalmente entre 1150 °C e 1300 °C. Já em 1500 °C, o B45 apresentou porosidade e VLD ligeiramente maiores, provavelmente associados à menor acomodação do CA_6 , formado em maior quantidade.

Em relação às propriedades mecânicas (Fig. 8), novamente os concretos com grãos mais grosseiros apresentaram menores valores de módulo elástico. Porém, diferentemente do caso anterior (Fig. 2), a resistência mecânica mostrou comportamento distinto em relação ao módulo elástico,

Tabela III - Distribuição quantitativa das fases de acordo com a temperatura de queima.

[Table III - Quantitative analyses of castables components for different sintering temperatures.]

Composição	Temperatura (°C)	Componentes (% em peso)		
		MgO	Espinélio	CA_6
B5	1150	4	9	0
	1300	1	17	0
	1500	0	22	14
B45	1150	4	9	0
	1300	1	18	0
	1500	0	22	16

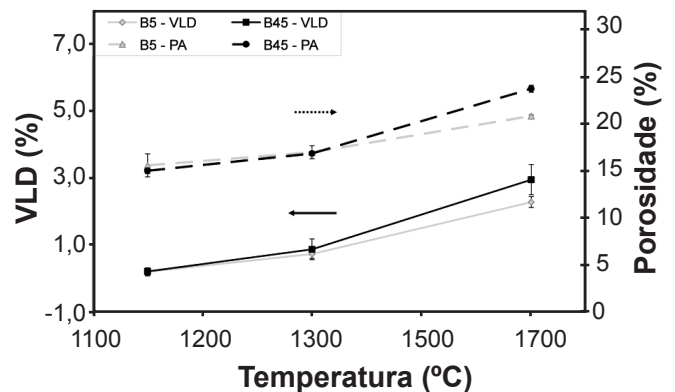


Figura 7: Expansão residual e porosidade aparente em função da temperatura de queima para concretos B5 e B45.

[Figure 7: Residual expansion and apparent porosity as a function of sintering temperature for castables B5 and B45.]

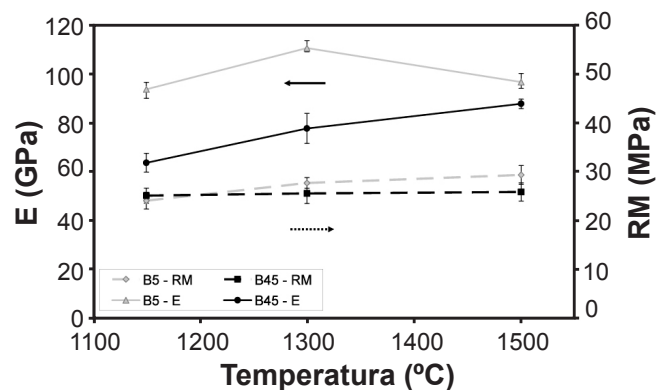


Figura 8: Módulo elástico e resistência mecânica em função da temperatura de queima para concretos B5 e B45.

[Figure 8: Elastic modulus and mechanical strength as a function of sintering temperature for castables B5 and B5.]

uma vez que praticamente não foi afetada pelos diferentes tamanhos de grão. Este fato indica que as microtrincas formadas nos concretos B45 possuem tamanho inferior ao do defeito crítico, afetando de maneira mais significativa apenas o módulo elástico [8].

A Fig. 9 indica que a queda percentual no B45 nas temperaturas de 1150 °C e 1300 °C foi consideravelmente menor que aquelas apresentadas pelo B5. Este fato pode ser atribuído à presença de microtrincas atuando como mecanismo dissipador de energia. Vale ressaltar a importância do tamanho e da quantidade de microtrincas presentes, uma vez que a eficiência destas no caso B45 (em menor número e com tamanhos menores) foi superior àquela apresentada pelo A100. À 1500 °C, a queda percentual se intensificou e foi semelhante para os dois concretos. Neste caso, a formação de CA_6 aumentou a quantidade de microtrincas gerando coalescência, e com isso, comprometeu a eficiência do mecanismo de tenacificação.

Os valores absolutos de módulo elástico e resistência

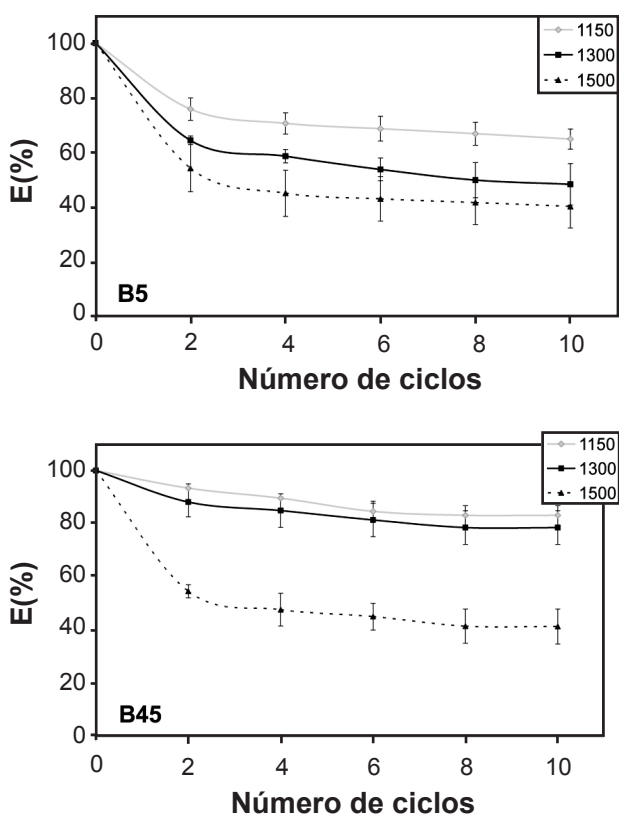


Figura 9: Queda percentual do módulo elástico em função do número de ciclos de choque térmico, em concretos B5 e B45.

[Figure 9: Elastic modulus percentage loss as a function of the thermal shock cycling for castables B5 and B45.]

mecânica mostraram-se muito próximos para as duas composições (Figs. 10 e 11), indicando que neste caso, o melhor critério de seleção deveria se basear na queda percentual. Novamente, a resistência mecânica em 1500 °C foi muito baixa, sugerindo que a formação de CA_6 reduz a resistência ao choque térmico.

Além da comparação entre os tamanhos de grão, analisou-se a influência da pureza sobre o comportamento termomecânico. As Tabelas II e III sugerem que a cinética de reação é mais rápida nos concretos A45 (menor pureza), uma vez que estes apresentaram maior consumo de MgO e

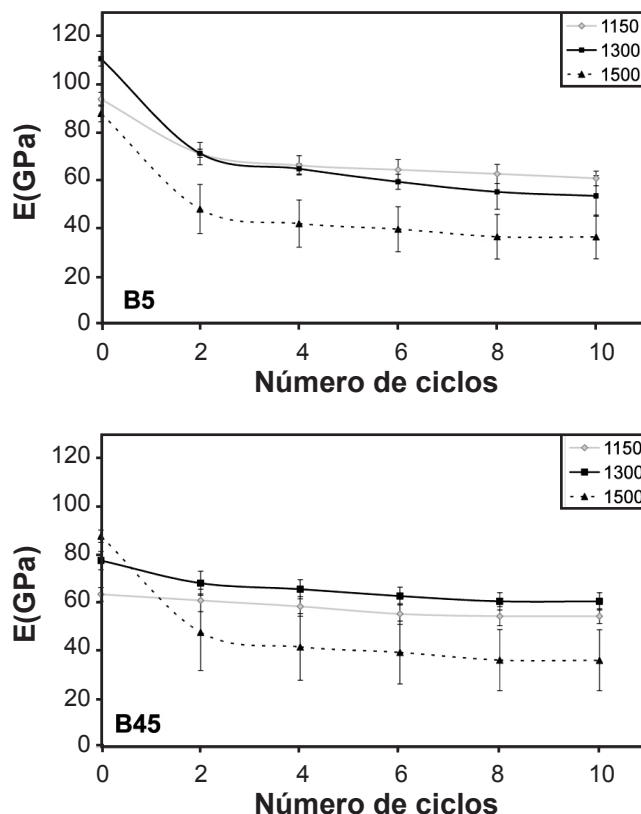


Figura 10: Variação do módulo elástico em função do número de ciclos de choque térmico, em concretos B5 e B45.

[Figure 10: Elastic modulus as a function of the thermal shock cycling for castables B5 and B45.]

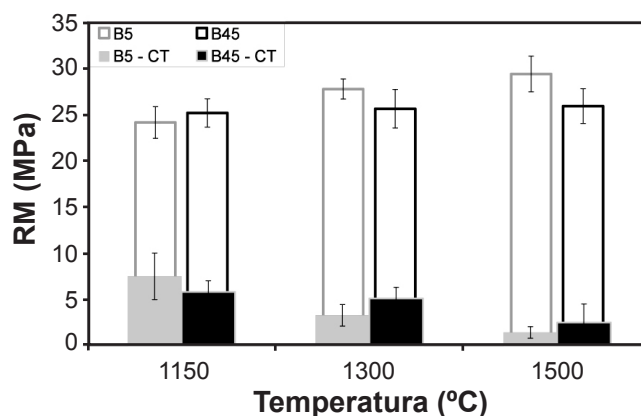


Figura 11: Medida da resistência mecânica antes e após (CT) 10 ciclos de choque térmico ($\Delta T=1000$ °C).

[Figure 11: Mechanical strength before and after (CT) 10 thermal shock cycles ($\Delta T=1000$ °C).]

mais espinélio em 1150 °C. Esta cinética mais rápida pode ser justificada pela formação em maior quantidade de fase líquida nos concretos A45, onde a razão CaO/SiO_2 (Tabela I) é menor, indicando maior presença de sílica (elemento diretamente relacionado com a formação de fases de baixa viscosidade nesta classe de refratários). Em temperaturas superiores, a quantidade de espinélio formado para o B45

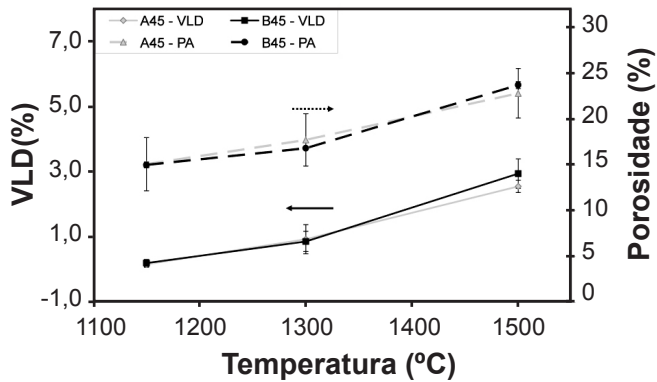


Figura 12: Expansão residual e porosidade aparente em função da temperatura de queima para concretos A45 e B45.

[Figure 12: Residual expansion and apparent porosity as a function of sintering temperature for castables A45 and B45.]

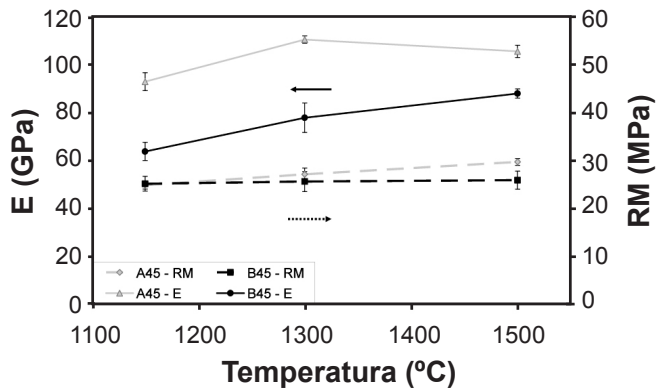


Figura 13: Módulo elástico e resistência mecânica em função da temperatura de queima para concretos A45 e B45.

[Figure 13: Elastic modulus and mechanical strength as a function of sintering temperature for castables A45 and B5.]

mostrou-se maior, fato atribuído à maior quantidade de MgO presente, uma vez que a pureza deste grão é superior (98% contra 95%).

Devido às semelhanças entre as cinéticas de reação, observa-se pouca variação nos valores de VLD e porosidade aparente (Fig. 12). No entanto, as variações em relação ao módulo elástico e resistência mecânica já são mais perceptíveis. O grau de pureza gerou efeito semelhante ao apresentado pela comparação entre B5 e B45, no qual o módulo elástico mostrou maior variação que a resistência mecânica. Acredita-se que os concretos mais puros apresentem maior microtrincamento, sendo as microtrincas com tamanho inferior ao do defeito crítico, não afetando a resistência mecânica. Neste caso, a maior quantidade de MgO nos concretos mais puros pode ser a origem deste maior microtrincamento.

As diferentes degradações apresentadas pelos concretos A45 e B45 estão representadas na Fig. 14, onde a variação do módulo elástico em função do número de ciclos das duas composições foi correlacionada. Nota-se que todos os resultados de queda percentual (Fig. 14-A) se encontram

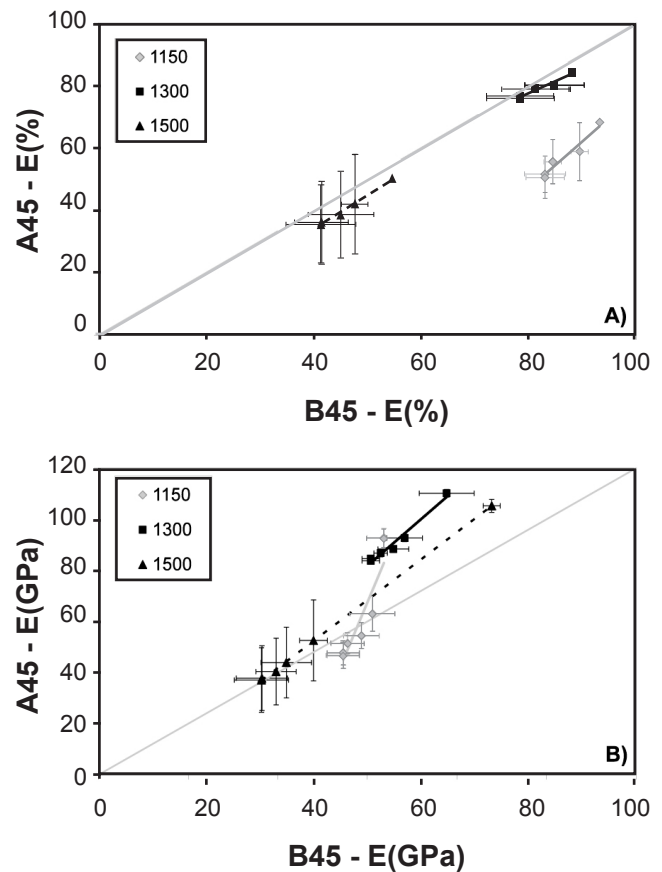


Figura 14: Comparação entre as variações de módulo elástico do A45 e do B45, para 3 temperaturas de queima distintas: A) queda percentual; B) queda absoluta.

[Figure 14: Elastic modulus changes comparison for A45 and B45, at 3 distinct sintering temperature: A) percentual loss; B) absolute value.]

abaixo da linha diagonal, indicando que as quedas percentuais dos concretos B45 foram menores que as dos A45, sugerindo que as microtrincas formadas a partir de grãos de MgO mais puros são mais eficientes no aumento da resistência ao dano. Em relação aos valores absolutos de módulo elástico (Fig. 14-B), observa-se que em 1150 °C e em 1500 °C as retas de ajuste se encontram muito próximas à curva diagonal, indicando que os valores absolutos são semelhantes. Em 1300 °C, os valores do A45 mostraram-se sempre superiores aos do B45. Dessa forma, analogamente à comparação entre B5 e B45, observa-se a importância do tamanho e da quantidade das microtrincas, mostrando que as menores atuam de maneira favorável ao aumento da resistência ao choque térmico.

Seleção do refratário mais adequado para aplicação

Levando-se em consideração as propriedades físicas e o comportamento termomecânico discutidos neste trabalho, é possível otimizar o desempenho dos concretos espinelizados por meio da correta seleção do sinter de MgO. Para isso, deve ser feita uma análise sistêmica das principais características e

propriedades envolvidas com a aplicação, como estabilidade volumétrica, resistência à propagação de trincas, os custos das matérias-primas, resistência mecânica e módulo elástico residual. Para o concreto analisado neste trabalho, os autores sugerem a utilização de grãos de magnésia com tamanhos intermediários ($>45 \mu\text{m}$) e com maior pureza, uma vez que estes apresentaram melhor combinação dos fatores citados, principalmente para temperaturas de $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, condição semelhante àquelas de aplicação em painéis siderúrgicas.

CONCLUSÕES

O presente trabalho mostrou que a variação no tamanho do grão de MgO modifica a cinética de reação, alterando os mecanismos de formação de poros e microtrincas, e consequentemente, o desempenho termomecânico de concretos espinelizados. Os resultados indicam que às alterações na cinética de reação tornam a resistência ao dano por choque térmico mais dependente da temperatura de queima. Concretos com grãos mais grosseiros (A100) apresentaram maior degradação dentre todas as composições testadas. Neste caso, a cinética de reação mais lenta foi desfavorável, aumentando o dano sofrido. Observou-se também a existência de uma quantidade otimizada de microtrincas (principalmente nos concretos queimados à $1300 \text{ }^\circ\text{C}$), na qual a resistência ao dano aumenta consideravelmente. Assim como o tamanho de grão de MgO, a sua pureza mostrou afetar a formação de poros e microtrincas, sendo que em concretos utilizando MgO mais puro, o dano foi menor. Em $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ todos os corpos foram muito danificados, em decorrência do microtrincamento excessivo provocado pela formação do CA_6 *in-situ*, somando-se às microtrincas pré-existentes oriundas da reação de espinelização. Com isso, a eficiência das microtrincas e dos poros como mecanismo de tenacificação foi comprometida. Desta forma, além do controle do tamanho de grão, se faz necessário avaliar o teor de cimento utilizado, de modo a minimizar a influência do CA_6 sobre o microtrincamento

e aumentar a resistência ao choque térmico nesta classe de concretos.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, à FAPESP e à Magnesita S. A., pelo suporte financeiro e técnico. Agradecem também a contribuição dada por Douglas H. Milanez e Eric Y. Sako.

REFERÊNCIAS

- [1] F. Simonin, C. Olagnon, S. Maximilien, G. Fantozzi, Thermomechanical behavior of high-alumina refractory castables with synthetic spinel additions, *J. Am. Ceram. Soc.* **83** (2000) 2481.
- [2] R. W. Steinbrech, Toughening mechanisms for ceramic materials, *J. Eur. Ceram. Soc.* **10** (1992) 131.
- [3] C. Aksel, P. D. Warren, F. L. Riley, Fracture behaviour of magnesia and magnesia-spinel composites before and after thermal shock, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 2407.
- [4] K. Ide, T. Suzuki, K. Asano, T. Nishi, T. Isobe, H. Ichikawa, Expansion behavior of alumina-magnesia castables, *J. Tech. Assoc. Refract.* **25** (2005) 202.
- [5] Y. Kyiota, Reduction of permanent linear change of Al_2O_3 -MgO castable, *Proc. Unified Int. Tech. Conf. Refractories, Aachen, Alemanha* (2007) 546.
- [6] M. A. L. Bráulio, D. H. Milanez, E. Y. Sako, L. R. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, Expansion behavior of cement bonded Alumina-Magnesia refractory castables, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **86** (2007) 9201.
- [7] G. B. Cintra, M. A. L. Bráulio, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, Espinelização *In-situ* e seu efeito sobre a resistência ao choque térmico de concretos refratários, *Cerâmica* **54**, 331 (2008) 280.
- [8] C. Aksel, F. L. Riley, Effect of the particle size distribution of spinel on the mechanical properties and thermal shock performance of MgO-spinel composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** (2003) 3079.
(*Rec.* 25/03/2008, *Ac.* 11/07/2008)