



NOVAS TECNOLOGIAS PARA A PRODUÇÃO DE CONCRETOS REFRAATÓRIOS ESPINELIZADOS AVANÇADOS

Mariana de Albuquerque Lima Braulio²
Guilherme Gianini Morbioli³
Luís Rodolfo Mariani Bittencourt⁴
Sieger van der Laan⁵
Victor Carlos Pandolfelli⁶

Resumo

O emprego de partículas ultrafinas de alumina e magnésia em concretos refratários resulta em uma formação homogênea de espinélio ($MgAl_2O_4$) e, então, melhor resistência à corrosão, estabilidade volumétrica e geração mais rápida de espinélio. Conseqüentemente, a adição de pós nanométricos é uma alternativa adequada para se obter tais efeitos. Entretanto, estes apresentam desvantagens, relacionadas ao seu elevado custo, tendência à aglomeração e crescimento de partículas durante a sinterização. Uma alternativa menos custosa para acelerar a formação de espinélio são os agentes mineralizadores. Assim, esta também é uma importante rota tecnológica para a obtenção de concretos Al_2O_3 -MgO de alto desempenho, desde que as desvantagens de baixa refratariedade sejam controladas. Como a velocidade das reações normalmente aumenta por meio da formação de fase líquida, as propriedades termo-mecânicas podem ser deterioradas. Considerando-se estes aspectos, este trabalho avaliou qual destas rotas (nano x mineralizadores) é mais promissora para ser aplicada nestes concretos. Uma vantagem sutil foi obtida na adição de mineralizadores, já que são baratos, podem acelerar a formação das fases desejadas, o nível de expansão pode ser controlado e resultaram em excelentes propriedades a quente, indicando maior possibilidade de se obter um melhor desempenho durante a aplicação em refino secundário do aço.

Palavras-chave: Espinélio; Concretos; Nano partículas; Mineralizadores.

NOVEL TECHNOLOGICAL ROUTES FOR THE PRODUCTION OF ADVANCED STEEL LADLES REFRACTORY CASTABLES

Abstract

The use of ultrafine particles of alumina and magnesia in Al_2O_3 -MgO refractory castables could lead to a homogeneous spinel ($MgAl_2O_4$) formation and, thus, better corrosion resistance, volumetric stability and faster spinel generation. Consequently, adding nano-scaled powders is a suitable alternative to attain such effects. Nevertheless, drawbacks related to their high costs, agglomeration and particles growth during sintering trend should not be disregarded. A cheaper alternative to speed up the spinel formation is the use of mineralizers. Therefore, this is also a promising technological route for attaining high-performance Al_2O_3 -MgO castables, as long as the refractoriness drawbacks could be kept under control. As the reaction rate is commonly increased through liquid phase formation, thermo-mechanical properties could deteriorate. Considering these aspects, this work addressed the evaluation of which one of these novel routes (nano x mineralizers) would be the most promising to be applied in the Al_2O_3 -MgO castable design. A slight advantage was attained adding mineralizers, as they are cheaper, could speed up the aimed reactions, their expansion level can be designed and displayed outstanding hot properties, indicating a greater likelihood for a better general performance during the application to the secondary steel-making process.

Key-words: Spinel; Castables; Nano particles; Mineralizers.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Mestre, Universidade Federal de São Carlos

³ Graduando, Universidade Federal de São Carlos

⁴ Doutor, Magnesita Refratários S. A.

⁵ Doutor, Corus-Tata Steel

⁶ Professor Doutor, Universidade Federal de São Carlos



1 INTRODUÇÃO

A adição de partículas finas de alumina e magnésia em concretos refratários $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ pode resultar em uma formação bem distribuída de espinélio *in situ* (MgAl_2O_4) por toda a matriz e, como consequência, em melhor resistência à corrosão. Adicionalmente, de acordo com Nakagawa, Enomoto e Asano.⁽¹⁾ e Kiyota,⁽²⁾ os tamanhos de grão da alumina e da magnésia são de importância fundamental para a expansão geral do sistema devido à espinelização *in situ*. Considerando a difusão uni-direcional da magnésia para a alumina durante a geração de espinélio, a redução do tamanho de grão do MgO resulta em menor expansão, devido à geração de poros menores. Este resultado foi anteriormente avaliado por Ide et al.⁽³⁾ Além disso, a diminuição do tamanho de grão da alumina também pode levar a uma menor expansão, devido à retração durante a sinterização.^(4,5)

De acordo com estes aspectos, Zargar, Golestani e Rezaie.⁽⁶⁾ avaliaram o efeito da adição de nano boemita na formação de espinélio, sugerindo que a microestrutura homogênea obtida pode ser responsável pelo controle da expansão do sistema. Entretanto, a adição bem sucedida de partículas nanométricas em concretos refratários não é uma tarefa simples, devido a sua elevada tendência de aglomeração. Deste modo, aspectos relacionados à dispersão e sinterização devem ser considerados para a produção de espinélio nanométrico.^(7,8) Adicionalmente, apesar dos diversos esforços conduzidos na literatura para a produção de pós nanométricos de espinélio,⁽⁹⁻¹¹⁾ as informações referentes ao seu efeito durante a aplicação em concretos refratários são escassas.

Apesar dos benefícios da adição de nano pós a concretos refratários (melhor resistência à corrosão, maior estabilidade volumétrica e geração de espinélio mais rápida), o custo destes materiais é consideravelmente elevado. Conseqüentemente, alternativas adicionais devem ser exploradas visando-se obter concretos refratários espinelizados *in situ* de alto desempenho. Neste contexto, o uso de agentes mineralizadores (substâncias que apresentam baixo ponto de fusão) pode também ser uma rota para acelerar a formação de espinélio. Como este tipo de concreto é normalmente ligado por cimento de aluminato de cálcio (CAC), há outra reação de caráter expansivo que pode se desenvolver, relacionada à formação de hexaluminato de cálcio (CA_6).⁽¹²⁾ O desenvolvimento de tal fase pode resultar em melhor resistência à corrosão e ao choque térmico, principalmente quando desenvolvida como grãos aciculares. Sendo assim, os agentes mineralizadores podem ainda acelerar a formação desta fase e, como os concretos normalmente sinterizam durante o contato com o aço líquido das panelas (geralmente são aplicados após a calcinação a temperaturas inferiores a 600°C), podem resultar em maior homogeneidade microestrutural e, então, suas propriedades serão mais adequadas para suportar o ambiente severo encontrado na prática.

Uma das possibilidades de se controlar a formação de espinélio e CA_6 é o emprego de compostos contendo boro. Bhattacharya et al.⁽¹³⁾ indicaram a habilidade do óxido de boro em mineralizar a formação de espinélio, possivelmente devido a um mecanismo de dissolução-precipitação ocasionado pela formação de um vidro de boroaluminato modificado com magnésia. Estes autores ainda destacam o emprego de sais inorgânicos, como o fluoreto de magnésio, para acelerar a espinelização. No entanto, como a expansão associada à formação de espinélio⁽¹⁴⁾ inibe a densificação do sistema,⁽¹⁵⁾ aditivos como o óxido de titânio^(15,16) podem ser utilizados visando-se melhorar a capacidade de densificação do sistema.



Apesar dos benefícios decorrentes da adição destes compostos, algumas propriedades como o módulo de ruptura a quente e a resistência à fluência podem ser danificadas, uma vez que os mineralizadores normalmente aumentam a taxa de reação por meio da formação de fase líquida. Considerando-se que estes concretos são geralmente aplicados no fundo da panela de aço (por exemplo, como blocos pré-moldados na área de impacto ou como sedes de válvula), a seleção destes aditivos deve ser realizada cuidadosamente, já que resistência ao impacto e à fluência são dois dos principais requisitos para esta aplicação, bem como a resistência à corrosão por escórias básicas e aço. Sendo assim, como as duas alternativas sugeridas (nano pós ou mineralizadores) apresentam vantagens e desvantagens, uma análise sistêmica destas é essencial para o progresso tecnológico da formulação e produção de concretos refratários espinelizados *in situ*.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Tabela 1 resume as diferenças entre as composições elaboradas para este estudo. Inicialmente, tamanhos de grão distintos de alumina e magnésia foram avaliados e pós nanométricos foram preparados por meio de moagem de bola de alta energia (MHNANO, Brazil). Pós finos de alumina ($D_{50} = 4 \mu\text{m}$) e magnésia ($D_{50} = 20 \mu\text{m}$) foram utilizados como materiais iniciais, resultando na produção de Al_2O_3 (NA) e MgO (NM) em escala nanométrica, com tamanhos de cristalitos na faixa de 20-90 nm, conforme indicado por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Uma composição de referência (REF) foi preparada com os pós finos utilizados inicialmente na moagem. Aluminas reativas (A1, $D_{50} = 1 \mu\text{m}$) e sínter de magnésia micronizado ($<13 \mu\text{m}$ - M13) também foram avaliados, assim como uma fonte de MgO mais grosseira ($<100 \mu\text{m}$ - M100). Adicionalmente, o efeito da adição de alumina coloidal (AC, 40 %-p de sólidos, $D_{\text{cristalitos}} = 13 \text{ nm}$, Evonik, Alemanha) foi analisado. Uma composição adicional contendo uma mistura nanométrica de Al_2O_3 - MgO (AM) foi produzida, considerando-se a proporção (em %-peso) de alumina e magnésia com o objetivo de se manter constante a estequiometria do espinélio.

Tabela 1- Composições dos concretos avaliados

Composições	Tamanho de grão do MgO				Tamanho de grão - Al_2O_3			Nano AM	MCB ou TiO_2
	REF	M100	M13	NM	A1	NA	AC		
Matérias-primas (%-p)									
Alumina tabular ($D < 6 \text{ mm}$)		80				80		77,3	80
Sínter de magnésia	6 ($< 45 \mu\text{m}$)	6 ($< 100 \mu\text{m}$)	6 ($< 13 \mu\text{m}$)	6 (nano)		6 ($< 45 \mu\text{m}$)		4 ($< 45 \mu\text{m}$)	6 ($< 45 \mu\text{m}$)
Alumina reativa ($D_{50}=4\mu\text{m}$)		7				4		4,7	7
Alumina reativa ($D_{50}=1\mu\text{m}$)		-			3	-	-	-	-
Nano pó de alumina		-			-	3		-	-
Alumina coloidal		-			-	-	3	-	-
Nano pó Al_2O_3 - MgO (AM)		-				-		7	-
Cimento de aluminato de cálcio		6				6		6	6
Microsílica		1				1		1	-
Composto mineralizador		-				-		-	1
Teor de água do concreto (%-p)	4,1	4,1	4,1	4,1	4,5	4,7	6,0	4,3	4,3

Com o intuito de investigar o efeito deste pós nanométricos na expansão dos concretos e na temperatura de formação de espinélio, concretos vibrados (80 % de fluidez inicial) foram preparados de acordo com o modelo de empacotamento de Alfred ($q = 0,26$). Sua matriz foi composta por 6 %-p de sínter de magnésia (95 %-p de MgO , razão $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,37$, Magnesita Refratários S. A., Brasil), 7 %-p de fontes distintas de alumina reativa (CL370 ou A1000SG, Almatís, Alemanha, e pós nanométricos), 6 %-p de cimento de aluminato de cálcio (Secar 71, Kerneos, EUA) e 1 %-p de microsílica (971U, Elkem, Noruega). Para complementar a composição,

80 %-p de aluminas tabulares finas ($D < 0.2 \text{ mm}$) e grosseiras ($6 \text{ mm} < D < 0.2 \text{ mm}$) foram utilizadas (Almatis, Alemanha). A dispersão dos particulados finos foi obtida por meio da adição de 0,2 %-p de um aditivo dispersante de atuação eletroestérica (BASF, Alemanha).

Com relação aos agentes mineralizadores, um composto contendo boro (MCB, Magnesita Refratários S. A., Brasil) foi selecionado e substituiu a microsílica na composição padrão de referência (REF), visando-se providenciar uma fonte alternativa de fase líquida. Adicionalmente, testou-se o efeito da titânia (TiO_2 , também fornecida pela Magnesita Refratários S. A., Brasil), novamente em substituição da microsílica, devido à sua habilidade de promover a densificação do espinélio durante a sinterização.

O comportamento de expansão dos concretos foi avaliado por meio da técnica de sinterabilidade assistida. Neste ensaio, amostras cilíndricas (altura e diâmetro externo = 50 mm e diâmetro interno central = 12,4 mm) foram avaliadas após as etapas iniciais de processamento (24 h de cura a 50°C em ambiente saturado em água, 24 h secagem a 110°C e calcinação a 600°C por 5 h) e sua expansão térmica foi obtida em função da temperatura (até 1500°C) e tempo (patamar de 5 h), por meio de um equipamento de refratariedade sob carga (Modelo RUL 421E, Netzsch, Alemanha; carga de compressão de 0,02 MPa e taxa de aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$).

A avaliação microestrutural foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura - MEV (JEOL JSM - 5900 LV, Japão), em amostras queimadas a 1300°C por 5 horas. Já para a quantificação das fases desenvolvidas durante a sinterização (concretos queimados por 5 horas a 1150 , 1300 ou 1500°C), utilizou-se a análise quantitativa de difração de raios-X pelo método Rietveld (TOPAS 4.1, Bruker, Germany). Adicionalmente, ensaios de corrosão por escórias básicas foram realizados a 1550°C por 2 horas em atmosfera oxidante para amostras previamente queimadas a 1500°C por 5 horas, utilizando-se uma mistura de 10 %-p de óxido de ferro e 90 %-p de uma escória composta majoritariamente por aluminato de cálcio.

A resistência à fluência também foi avaliada no equipamento de refratariedade sob carga citado acima. Neste teste, amostras cilíndricas foram previamente queimadas a 1550°C por 24 horas e, então, avaliadas a 1450°C por 24 horas, sob carga de compressão de 0,2 MPa. Tal procedimento foi adotado visando-se evitar deformação por sinterização durante o ensaio de fluência.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com as curvas do ensaio de sinterabilidade assistida, a temperatura inicial de expansão devido à formação de espinélio pode ser determinada, como apresenta a Figura 1. Neste gráfico, as funções distintas da alumina e da magnésia na formação de espinélio podem ser determinadas, bem como os comportamentos do mineralizador contendo boro (MCB) e da titânia (TiO_2). Considerando-se a composição referência (REF), a redução do tamanho de grão do MgO (M100 - REF - M13 - NM) levou a menores níveis de expansão e menor temperatura de formação de espinélio. A redução do tamanho de grão da alumina (REF - A1 - NA - AC) também resultou em menor expansão. No entanto, duas diferenças principais foram detectadas ao se comparar o efeito do tamanho de grão da magnésia e da alumina: (i) os valores de expansão foram ligeiramente superiores para as fontes de alumina e (ii) a temperatura de início de expansão devido à formação de espinélio aumentou com a reatividade da alumina, destacando o seu

efeito de compensar a expansão devido à formação de espinélio por meio de retração por sinterização.

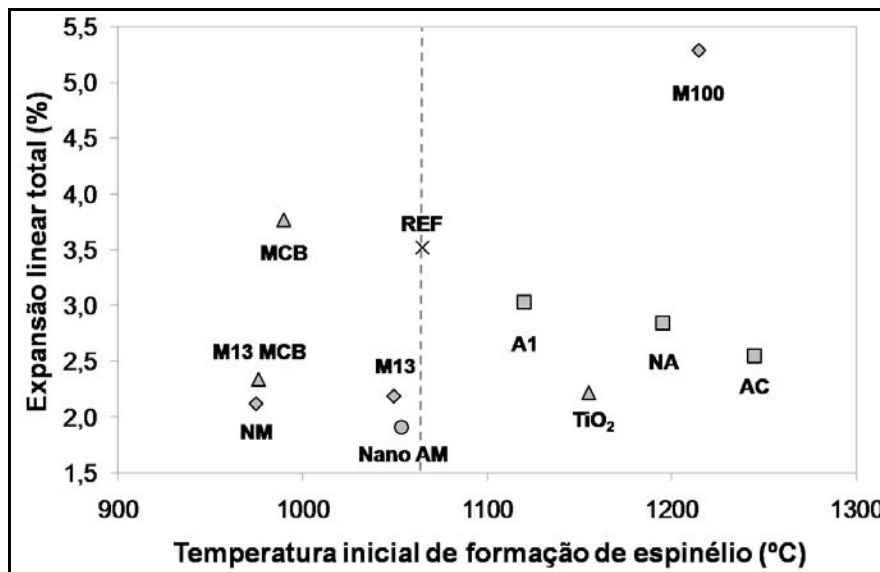


Figura 1 - Temperatura inicial de formação de espinélio (°C) em relação à expansão total do sistema após o ensaio de sinterabilidade assistida (1500°C x 5 h, 0,02 MPa).

Com relação ao pó nano AM, este resultou no menor nível de expansão entre todas as composições avaliadas, mas não na menor temperatura de início de expansão, devido à competição entre o MgO, que acelera a temperatura inicial de expansão devido à sua difusão mais rápida, e a alumina, que compensa a expansão com seu efeito de sinterização. Para todos os materiais nanométricos (NM, NA, AC e AM), atingiu-se uma adequada estabilidade volumétrica (níveis de expansão linear inferiores a 3%).

Por outro lado, o mineralizador contendo boro (MCB) apresentou elevado nível de expansão (próximo a REF), mas temperatura inicial de expansão devido à espinelização *in situ* menor (< 1000°C, próxima ao nano MgO - NM), indicando que este composto possui um efeito de aceleração da reação. Visando-se compensar este alto nível de expansão, que poderia resultar no trincamento do material, o uso de titânia (TiO₂) é uma opção adequada, gerando um valor de expansão próximo aos observados para os pós nanométricos. Como uma alternativa adicional para reduzir o nível de expansão total do sistema contendo MCB, a fonte de MgO < 45 µm foi substituída por outra mais fina (MgO < 13 µm) - M13 MCB - resultando em uma combinação favorável de baixo nível de expansão e formação de espinélio mais rápida (similar ao NM) associado a menores custos quando comparados às partículas nanométricas.

A avaliação microestrutural destas composições destacou os benefícios adicionais da rota dos mineralizadores. A Tabela 2 apresenta os resultados das análises quantitativas de DRX, indicando três aspectos principais:

- a formação mais rápida de espinélio para o concreto com mineralizador contendo boro (MCB) em temperaturas inferiores (após queima a 1.150°C por 5 horas, 22 %-p de espinélio foi detectado nesta composição, enquanto que o concreto referência - REF - apresentou apenas 9 %-p de espinélio);
- o efeito de aceleração da formação de CA₆ para o mineralizador e para o densificador (MCB e TiO₂). Esta fase é normalmente encontrada em temperaturas superiores a 1.450°C,⁽¹²⁾ e, assim, não foi observada, após



queima a 1.300°C por 5 horas, nas composições contendo pós nanométricos (NM, CA ou nano AM) ou na referência (REF). Por outro lado, esta fase foi detectada em quantidade elevada nos concretos contendo os compostos MCB (16 %-p) ou TiO₂ (12 %-p); e

- os teores de espinélio e CA₆ (22 e 16 %-p, respectivamente) da composição contendo MCB após queima a 1300°C foi o mesmo dos observados para a composição de referência (REF) em temperatura de sinterização superior (1500°C), ressaltando a capacidade de tal composto de promover um desenvolvimento microestrutural de modo mais acelerado.

As análises de MEV da composição contendo MCB após queima a 1300°C por 5 horas (Figura 2) está em sintonia com o terceiro aspecto mencionado acima, indicando grãos bem desenvolvidos de espinélio e CA₆, fases normalmente observadas para este sistema, mas em temperaturas superiores a 1.450°C.^(12,14) Sendo assim, maior homogeneidade é alcançada para o concreto MCB e, considerando-se que as fases desejadas se formam em temperaturas inferiores, melhores propriedades químicas e termo-mecânicas seriam obtidas, já que ambos espinélio e CA₆ são fases refratárias reconhecidas por melhorar a resistência à corrosão e ao choque térmico. Assim, um possível aumento na vida útil do revestimento das painéis de aço seria alcançado.

Tabela 2 - Análise quantitativa de DRX para as principais composições avaliadas, após queimas a 1.150°C, 1.300°C ou 1.500°C por 5 horas

Composições	1150°C		1300°C		1500°C	
	MgO	Espinélio	Espinélio	CA ₆	Espinélio	CA ₆
REF	3	9	18	0	22	16
NM	traces	18	20	0	22	16
AC	3	11	17	0	23	17
Nano AM	2	16	18	0	21	17
MCB	0	22	22	16	24	22
TiO ₂	4	8	13	12	18	22

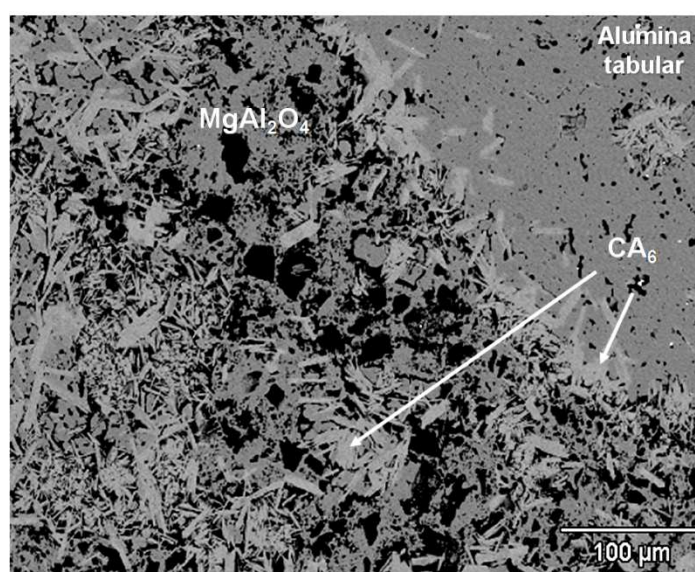


Figura 2 - Análise microestrutural (MEV) da composição contendo MCB, após queima a 1.300°C por 5 horas, ressaltando o significativo desenvolvimento de espinélio (MgAl₂O₄) e CA₆ em temperaturas inferiores às usuais.



Tal efeito de aceleração das reações observado para o composto MCB se deve à formação de fase líquida em temperaturas inferiores ao das usualmente observadas no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-SiO}_2$. Considerando-se este aspecto, a avaliação deste aditivo em termos de propriedades a quente do concreto se torna essencial. A Figura 3 indica o comportamento de fluência para os concretos contendo $\text{MgO} < 45 \mu\text{m}$ e 1 %-p de microssílica (REF) ou 1 %-p do mineralizador contendo boro (MCB). A menor deformação obtida para o MCB destaca a formação de um líquido transiente adequado, formado em temperaturas inferiores (acelerando a formação de espinélio e CA_6), mas que, em temperaturas superiores, ou resulta na formação de outras fases cristalinas ou na volatilização do boro. O principal benefício obtido foi que as propriedades a quente deste concreto (MCB) foram adequadas e muito superiores ao da composição de referência contendo microssílica, que apresentou uma deformação por fluência considerável devido à formação de uma fase líquida permanente.

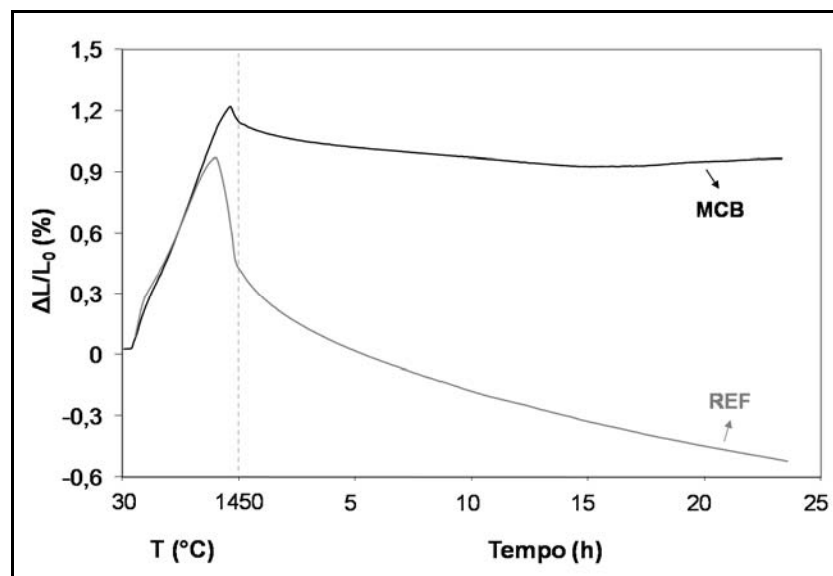


Figura 3 - Deformação linear percentual por fluência (1450°C x 24 horas, 0,2 MPa) do concreto contendo MCB em comparação com a referência (REF) contendo microssílica.

Adicionalmente, considerando-se a necessidade de uma análise sistêmica para a obtenção de concretos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ avançados com maior desempenho durante a aplicação em placas siderúrgicas de refino secundário do aço, a resistência à corrosão por escórias básicas também foi avaliada. Testes iniciais foram conduzidos utilizando-se uma escória de panela, contendo óxido de ferro e composta principalmente por aluminatos de cálcio, e a composição contendo o composto MCB apresentou elevada resistência à infiltração por escória e alta resistência à corrosão. A Figura 4 destaca os perfis de corrosão por escória básica para o concreto de referência (REF) e para o concreto composto pelo mineralizador contendo boro (MCB). Ambos apresentaram baixa infiltração e desgaste quando comparados a outras composições típicas desta aplicação, como, por exemplo, um concreto contendo espinélio pré-formado (EPF) ao invés da formação de espinélio *in situ*, que apresentou trincas e infiltração consideráveis.

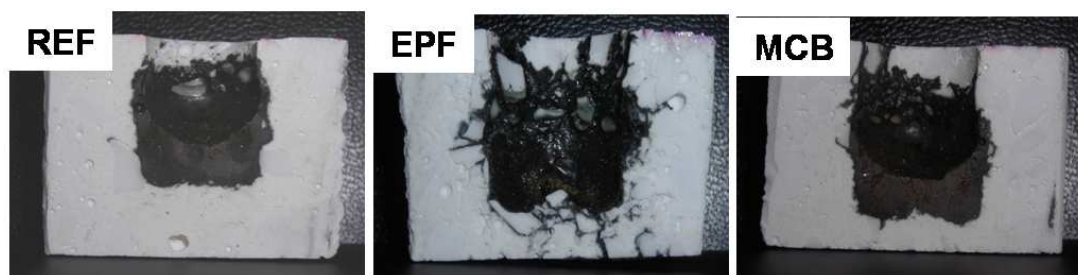


Figura 4 - Perfil de corrosão por escória básica (1550°C x 2 h) para os concretos de referência (REF) e com mineralizador contendo boro (MCB), comparados com outra composição típica e de baixo desempenho (EPF).

4 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados, as duas rotas sugeridas apresentaram características promissoras para o desenvolvimento de concretos espinelizados *in situ* avançados. As partículas nanométricas resultaram em elevada estabilidade volumétrica e rápida formação de espinélio *in situ*. No entanto, estes materiais agiram somente na formação de espinélio e não na de hexaluminato de cálcio (CA₆), além de possuírem elevado custo. Por outro lado, a rota de adição de mineralizadores se destacou e pode ser considerada como uma opção mais apropriada e viável para a produção de concretos refratários alumina-magnésia de alto desempenho.

Apesar da maior expansão apresentada pelo concreto contendo MCB, esta pode ser projetada e reduzida por meio da adição de compostos densificadores (como a titânia) ou pela adição de fontes de MgO de menor tamanho de grão (< 13 µm). Deste modo, uma opção de menor custo foi engenheirada, levando ao mesmo benefício de estabilidade volumétrica em relação ao observado para os pós nanométricos.

Adicionalmente, esta rota indicou vantagens relacionadas à formação mais rápida de CA₆, garantindo maior homogeneidade do concreto durante o seu desenvolvimento microestrutural em aplicações de refino secundário do aço. Sendo assim, a rota dos mineralizadores e a correta seleção destes aditivos surgem como a alternativa mais adequada para a produção industrial de concretos refratários alumina-magnésia de maior desempenho durante o uso.

Agradecimentos

Os autores expressam seus agradecimentos à Federação Internacional de Refratários, FIRE (Federation for International Refractory Research and Education) e ao seus parceiros industriais. Dentre eles, especialmente à Magnesita Refratários S. A. pelo suporte técnico e suprimento das matérias-primas necessárias, bem como à indústria siderúrgica holandesa Corus-Tata Steel, pelo suporte técnico e de equipamentos durante o estágio da autora Mariana A. L. Braulio na companhia. Adicionalmente, os autores são gratos à FAPESP pelo auxílio a esta pesquisa.



REFERÊNCIAS

- 1 NAKAGAWA, Z.; ENOMOTO, N.; YI, I.; ASANO, K.. Effect of corundum/periclase sizes on expansion behavior during synthesis of spinel. In: *UNITECR'95*, 1995, Kyoto, Japão. Proceedings..., p. 379-386.
- 2 KIYOTA, Y. Reduction of permanent linear change of Al₂O₃-MgO castable. In: *UNITECR'07*, 2007, Dresden, Alemanha. Proceedings..., p. 546-549.
- 3 IDE, K.; SUZUKI, T.; ASANO, K.; NISHI, T.; ISOBE, T.; ICHIKAWA, H. Expansion behavior of alumina-magnesia castables. *Journal of the Technical Association of Refractories - Japan*, v. 25, n. 3, p. 202-208, 2005.
- 4 JONO, K.; MORI, J.; TORITANI, Y.. Effect of alumina grain size on spinel formation. *Taikabutsu Overseas*, v. 16, n. 3, p.12-16, 1996.
- 5 MORI, J.; TORITANI, Y.; TANAKA, S.. Development of alumina-magnesia castable for steel ladle. In: *UNITECR'95*, 1995, Kyoto, Japão. Proceedings..., p. 171-178.
- 6 ZARGAR, H. R.; GOLESTANI, F.; REZAIE, H. R.. The influence of nano boehmite on spinel formation in the alumina-magnesia system at low temperatures. *Journal of Ceramics Processing Research*, v. 9, n. 1, p. 46-51, 2008.
- 7 SÁ, R. G.; LEE, W. E.. Nanotechnology for the refractories industry - a foresight perspective. *The Refractory Engineer*, edição de maio, p. 12-19, 2007.
- 8 LU, K.. Sintering of nanoceramics. *International Materials Reviews*, v. 53, n. 1, p; 21-38, 2008.
- 9 BHADURI, S.; BHADURI, S. B.. Microstructural and mechanical properties of nanocrystalline spinel and related composites. *Ceramics International*, v. 28, p. 153-158, 2002.
- 10 ZAWRAH, M. F. M.; EL KHESHEN, A. A.. Synthesis and characterization of nanocrystalline MgAl₂O₄ ceramic powders by use of molten salts. *British Ceramics Transactions*, v. 101, n. 2, p. 71-74, 2002.
- 11 KIM, W.; SAITO, F.. Effect of grinding on synthesis of MgAl₂O₄ spinel from a powder mixture of Mg(OH)₂ and Al(OH)₃. *Powder Technology*, v. 113, p. 109-113, 2000.
- 12 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. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 86, n. 12, p. 9201-9206, 2007.
- 13 BHATTACHARYA, G.; ZHANG, S.; SMITH, M. E.; JAYASEELAN, D. D.; LEE, W. E.. Mineralizing magnesium aluminate spinel formation with B₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 10, p. 3034-3042, 2006.
- 14 BRAULIO, M. A. L.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C.. Engineered expansion routes for alumina-magnesia castables. *Ceramic Forum International*, v. 85, n. 10, E21-E26, 2008.
- 15 SARKAR, R.; DAS, S. K.; BANNERJEE, G.. Effect of additives on the densification of reaction sintered and presynthesised spinels. *Ceramics International*, v. 29, p. 55-59, 2003.
- 16 SARKAR, R.; DAS, S. K.; BANNERJEE, G.. Effect of addition of TiO₂ on reaction sintered MgO-Al₂O₃ spinels. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, p. 2133-2141, 2000.