

# MICROSSÍLICA E SEUS EFEITOS EM CONCRETOS REFRATÁRIOS ALUMINA-MAGNÉSIA<sup>1</sup>

## UMA FERRAMENTA PARA A EXPANSÃO ENGENHEIRADA DE CONCRETOS REFRATÁRIOS APLICADOS EM PANEAS SIDERÚRGICAS

Mariana de Albuquerque Lima Braulio<sup>2</sup>

Douglas Henrique Milanez<sup>3</sup>

Eric Yoshimitsu Sako<sup>3</sup>

Luís Rodolfo Mariani Bittencourt<sup>4</sup>

Victor Carlos Pandolfelli<sup>5</sup>

### Resumo

Concretos refratários alumina-magnésia são aplicados em painéis de siderurgia em decorrência da elevada resistência à corrosão e refratariedade associadas ao espinélio ( $MgAl_2O_4$ ). Estes materiais apresentam frequentemente microsilica em sua composição, devido à habilidade de tal matéria-prima em melhorar a fluidez, inibir a hidratação da magnésia durante os estágios de cura e secagem, e de compensar a expansão relacionada à espinelização *in-situ*. Uma vez que tais concretos são normalmente ligados por cimentos de aluminato de cálcio, o controle de outras duas reações expansivas também é importante, envolvendo a formação de  $CA_2$  e  $CA_6$ . Neste trabalho, composições contendo teores distintos de microsilica foram produzidas e analisadas por meio da técnica de sinterabilidade assistida, resistência à fluência a alta temperatura e avaliação microestrutural. Devido ao comportamento expansivo destas reações e uma vez que a microsilica afetou o desenvolvimento das fases geradas em temperaturas elevadas, o controle do teor de sílica surgiu como uma alternativa para se atingir uma expansão engenheirada baseada no projeto da engenharia de microestrutura de concretos alumina-magnésia, desde que os efeitos negativos sob a refratariedade sejam mantidos sob controle. **Palavras-chave:** Microsilica; Espinélio; Fases de aluminato de cálcio; Expansão.

### MICROSILICA EFFECTS IN ALUMINA-MAGNESIA REFRACTORY CASTABLES A TOOL FOR DESIGNED EXPANSION BASED ON PREVIOUS MICROSTRUCTURAL ENGINEERING OF LADLES REFRACTORY CASTABLES

### Abstract

Alumina-magnesia castables are used in steel ladles due to the high corrosion resistance and refractoriness promoted by the spinel phase ( $MgAl_2O_4$ ). These materials commonly present microsilica in their composition due to its ability to promote better flowability, to inhibit the MgO hydration during curing and drying steps and to compensate the expansion related to *in-situ* spinel formation. Because these castables are commonly bonded with calcium aluminate cements, it is also important to control two other expansive reactions, involving  $CA_2$  and  $CA_6$  formation. In this paper, compositions containing different microsilica content were produced and analyzed by an assisted sintering technique, creep resistance and microstructural evaluation. Due to the expansive behavior of these reactions and as microsilica affect the phases generated at high temperatures, silica content could be a feasible way to attain a designed expansion based on previous microstructural engineering of alumina-magnesia castables, as long as the refractoriness drawbacks are kept under control.

**Key words:** Microsilica; Spinel; Calcium aluminate phases; Expansion.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

<sup>2</sup> Mestranda em Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos

<sup>3</sup> Graduando em Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos

<sup>4</sup> Diretor do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, Magnesita S. A.

<sup>5</sup> Professor Doutor, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos

## 1 INTRODUÇÃO

A incorporação de microssílica em concretos refratários apresenta diversas funções relevantes. A primeira delas relaciona-se ao aumento de fluidez que proporciona, devido à sua morfologia esférica.<sup>(1,2)</sup> Adicionalmente, a sílica reage com a magnésia e com a água, resultando na formação de um hidrato de magnésio-silicato, que contribui para o aumento da resistência à hidratação da magnésia.<sup>(3,4)</sup>

Para a formação de espinélio *in-situ* ( $MgAl_2O_4$ ) em temperaturas elevadas, a adição de microssílica serve para compensar a expansão associada a esta reação.<sup>(5)</sup> Este efeito é obtido por meio da formação de fases de baixo ponto de fusão, como a guelenita ( $Ca_2Al_2SiO_7$ ) e a anortita ( $CaAl_2Si_2O_8$ ).<sup>(6)</sup> Devido ao desenvolvimento destas fases de baixa refratariedade, o teor de microssílica na composição deve ser controlado, uma vez que pode deteriorar as propriedades mecânicas a quente e a resistência à corrosão dos concretos refratários.

Além da espinelização *in-situ*, duas reações expansivas adicionais são observadas em concretos alumina-magnésia ligados com cimentos de aluminato de cálcio: a formação de  $CA_2$  (dialuminato de cálcio) em temperaturas próximas a  $1000^\circ C$  (variação volumétrica de +13,6%) e a formação de  $CA_6$  (hexaluminato de cálcio) em temperaturas superiores a  $\sim 1450^\circ C$ , envolvendo uma variação volumétrica de +3,01%.<sup>(7,8)</sup>

Os cristais de  $CA_6$  normalmente apresentam morfologias aciculares,<sup>(9-11)</sup> o que auxilia para o aumento da resistência ao choque térmico de concretos refratários. No entanto, Chen e colaboradores destacam que, em composições que não possuem microssílica, cristais de  $CA_6$  em formato de agulhas não são claramente observados.<sup>(12)</sup> Este aspecto está associado aos distintos mecanismos de difusão que se desenvolvem na presença de fase líquida. De acordo com Na, Chan e Soni,<sup>(13)</sup> uma reação em estado sólido entre a alumina e fases de aluminato de cálcio favorece a formação de grãos de  $CA_6$  equiaxiais. Por outro lado, uma reação de solução-precipitação prevalece quando há um prévio molhamento das fases reagentes, resultando em cristais de  $CA_6$  aciculares.

No presente trabalho, o efeito da adição de microssílica em concretos alumina-magnésia foi analisado, variando-se o seu teor de 0 a 1,25 %-p. Para avaliar o impacto da adição de sílica, os concretos foram avaliados quanto à sua expansão térmica (sinterabilidade assistida), resistência à fluência a  $1450^\circ C$ , quantificação das fases desenvolvidas (difração de raios-X) e sua distribuição microestrutural (microscopia eletrônica de varredura).

A presença de sílica afetou não somente a espinelização *in-situ*, como também influenciou o desenvolvimento das fases de aluminato de cálcio ( $CA_2$  e  $CA_6$ ). Deste modo, como estas reações apresentam um caráter expansivo, o controle do teor de microssílica aparece como uma alternativa para a obtenção de concretos refratários engenheirados com expansão controlada baseados no projeto de sua microestrutura.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Variações no teor de microssílica (0%-p a 1 %-p, 971U, Elkem, Noruega) foram realizadas em concretos alumina-magnésia, projetados por meio do modelo de empacotamento de Alfred com  $q = 0,26$ .<sup>(2)</sup> A matriz de tais materiais (matérias-primas finas) foi composta por 6 %-p de sinter de magnésia (95 %-p MgO, CaO/SiO<sub>2</sub> = 0,36,  $d \leq 45 \mu m$ , Magnesita S. A., Brasil), 7 %-p de alumina reativa (CL370,

Almatis, EUA), 6 %-p de cimento de aluminato de cálcio (Secar71, Kerneos, França) e mais de 15 %-p de alumina tabular fina ( $d \leq 200 \mu\text{m}$ , Almatis, Alemanha) visando-se à obtenção de 21 %-p de espinélio estequiométrico. Para complementar as composições, aluminas tabulares grosseiras foram utilizadas como agregados ( $d \leq 6 \text{ mm}$ , Almatis, Alemanha). A dispersão do sistema foi garantida por meio da adição de 0,2 %-p de um policarboxilato (Bayer, Alemanha), resultando em um teor de água de 3,9 %-p para uma moldagem adequada.

O comportamento expansivo destes concretos foi avaliado por meio da técnica de sinterabilidade assistida, em um equipamento de refratariedade sob carga (Modelo RUL 421 E, Netzch, Alemanha). Amostras cilíndricas foram preparadas conforme a norma DIN 51053, curadas a  $50^\circ\text{C}$  e secas a  $110^\circ\text{C}$  por um dia. Em seguida, foram pré-queimadas a  $600^\circ\text{C}$  por 5 horas antes do ensaio, para garantir a decomposição de hidratos e evitar riscos de explosão. As amostras foram então aquecidas até  $1.500^\circ\text{C}$ , permanecendo neste patamar por 5 horas. A carga de compressão aplicada foi de 0,02 MPa e durante os ensaios acompanhou-se a variação linear dos concretos. Ensaio de fluência também foram realizados no mesmo equipamento citado acima. Amostras cilíndricas foram preparadas e queimadas a  $1.550^\circ\text{C}$  por 24 horas, visando à sinterização dos materiais. Posteriormente, foram testadas a  $1450^\circ\text{C}$  por 24 horas sob uma carga de compressão de 0,2 MPa, para avaliação da deformação sofrida sob carga em temperaturas elevadas.

Para complementar os resultados de expansão, avaliações microestruturais foram obtidas mediante análises quantitativas de difração de raios-X (DRX), utilizando-se um software baseado no método Rietveld (TOPAS, Bruker, Alemanha). Adicionalmente, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises EDS para averiguar as fases desenvolvidas e sua distribuição na microestrutura dos concretos. Estas avaliações de DRX e MEV foram realizadas em amostras sinterizadas por 5 horas em três temperaturas distintas ( $1.150^\circ\text{C}$ ,  $1.300^\circ\text{C}$  e  $1.500^\circ\text{C}$ ). Para finalizar, simulações termodinâmicas foram efetuadas, para se prever as possíveis fases desenvolvidas a  $1500^\circ\text{C}$ , não identificadas por DRX (FactSage, Universidade Federal de São Carlos, FAI).

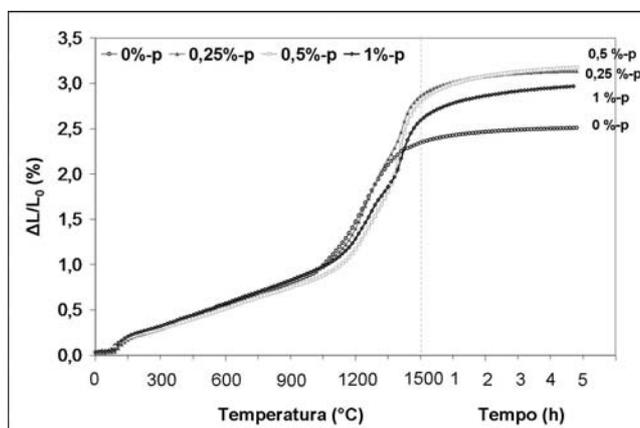
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Comportamento Expansivo para Teores de Microssílica Distintos

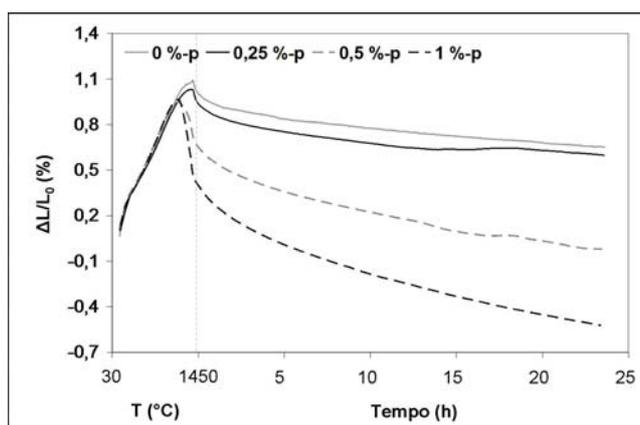
A Figura 1 apresenta as curvas de sinterabilidade assistida de concretos alumina-magnésia contendo distintos teores de sílica. Para as amostras com 0,25%-P e 0,5%-p de  $\text{SiO}_2$ , observa-se uma maior expansão final quando comparadas ao concreto sem  $\text{SiO}_2$  (0%-p). No entanto, para a adição de 1%-p de  $\text{SiO}_2$ , percebe-se uma redução da expansão final do sistema. Sendo assim, é possível ordenar a expansão de acordo com o teor de sílica, do seguinte modo:  $0,25 = 0,5 > 1 > 0\text{-p}$ . Na análise destas curvas de expansão, dois fenômenos devem ser considerados, pois ocorrem simultaneamente: (1) fenômenos de expansão associados à formação de  $\text{CA}_2$ , espinélio e  $\text{CA}_6$ , e (2) 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  $\text{SiO}_2$ .

Para destacar o efeito da formação de fases vítreas, foram conduzidos ensaios de resistência à fluência a  $1.450^\circ\text{C}$ . Os resultados obtidos indicam claramente o aumento da deformação para maiores teores de sílica (Figura 2). Para

as amostras contendo 0,5%-p e 1 %-p de SiO<sub>2</sub>, uma pré-deformação antes do tempo de patamar foi detectada. Considerando-se estes resultados, pode-se assumir que o teor de fase líquida acompanha a seguinte ordem: 1 > 0,5 > 0,25 > 0%-p SiO<sub>2</sub>. Conseqüentemente, esta é 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 1** - Comportamento expansivo de concretos alumina-magnésia contendo teores distintos de sílica (0%-p a 1 %-p).

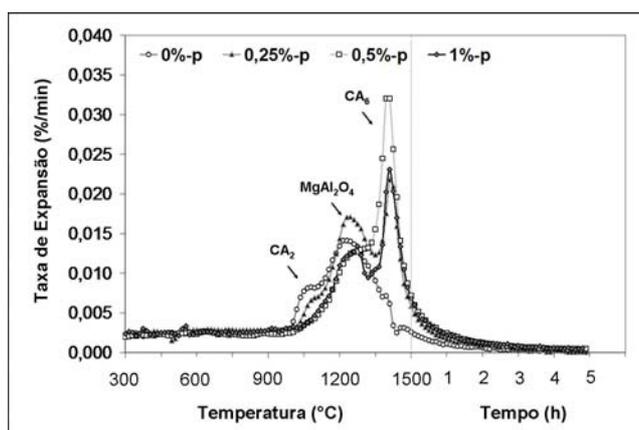


**Figura 2** - Resistência à fluência a 1450°C por 24 horas de concretos alumina-magnésia contendo teores distintos de sílica (0%-p a 1 %-p).

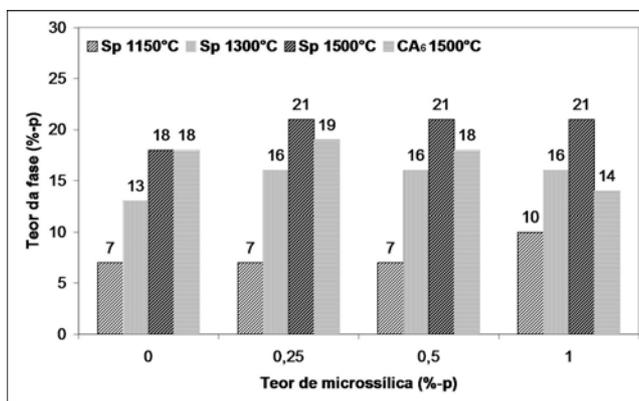
A taxa de expansão (derivadas das curvas de expansão) também indica que fenômenos distintos estão ocorrendo com a variação do teor de microsilica, como mostra a Figura 3. Neste gráfico, ao menos três picos principais podem ser observados. Dois deles foram observados em uma publicação anterior<sup>(9)</sup> e se relacionam à formação de espinélio e de CA<sub>6</sub>. Devido à ocorrência na faixa de temperatura entre 900°C e 1.100°C, o primeiro deles pode ser atribuído à formação de CA<sub>2</sub>.

Considerando-se apenas o pico de CA<sub>2</sub>, a amostra sem microsilica apresenta a maior taxa de expansão. Com exceção do concreto contendo 0,25%-p de SiO<sub>2</sub>, este pico não é evidente para maiores teores de sílica. Para a composição sem microsilica, não há competição entre a sílica e a alumina para reagir com o CaO. Sendo assim, maior é a disponibilidade de cálcia para a formação de CA<sub>2</sub>. Por outro lado, o aumento do teor de sílica resulta em uma maior interação entre a cálcia, a sílica e a alumina, reduzindo o pico de CA<sub>2</sub> para as amostras contendo 0,5%-p e 1%-p de SiO<sub>2</sub>.

Para entender o efeito da microssilica nos picos das taxas de expansão do espinélio e  $CA_6$ , foram realizadas análises quantitativas de DRX (Figura 4). Primeiramente, é evidente que a microssilica 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 microssilica queimada a 1.150°C. Já à 1.300°C, todas as amostras contendo sílica apresentaram elevado teor de espinélio, atingindo 21%-p desta fase após queima à 1.500°C. Entretanto, para a composição sem microssilica, a taxa de formação de espinélio foi baixa e, após sinterização à 1.500°C, apenas 18 %-p desta fase foi detectada. Estes resultados sugerem que uma pequena parcela de magnésia não reagiu, uma vez que 21%-p de espinélio era esperada devido à adição de 6%-p de MgO.



**Figura 3** - Taxa de expansão de concretos alumina-magnésia contendo teores distintos de sílica (0%-p a 1 %-p).



**Figura 4** - Análise quantitativa de DRX de concretos alumina-magnésia contendo teores distintos de sílica (0%-p a 1 %-p), após queima em temperaturas distintas;

Considerando-se as fases de aluminato de cálcio, o teor de  $CA_6$  obtido foi praticamente o mesmo para as composições contendo 0%-p, 0,25%-p e 0,5 %-p de  $SiO_2$ . No entanto, os valores quantificados de  $CA_6$  não se aproximam do valor possível teoricamente (21%-p para os 1,8%-p de CaO disponíveis nas composições). Sendo assim, o CaO que não reagiu para formar  $CA_6$  foi envolvido na formação de outras fases. Com relação ao  $CA_2$ , detectou-se tal fase por meio de MEV nas amostras contendo 0%-p e 0,25%-p de  $SiO_2$ , inclusive após queima à 1.500°C.

Para as amostras contendo 0,5%-p 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 cálcio 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  $SiO_2$  pode ser atribuída à uma maior formação de fase líquida e menor formação de  $CA_6$ , o que também está de acordo com os resultados de fluência.

### 3.2 Efeito da Microssílica nas Formações de Espinélio e $CA_6$

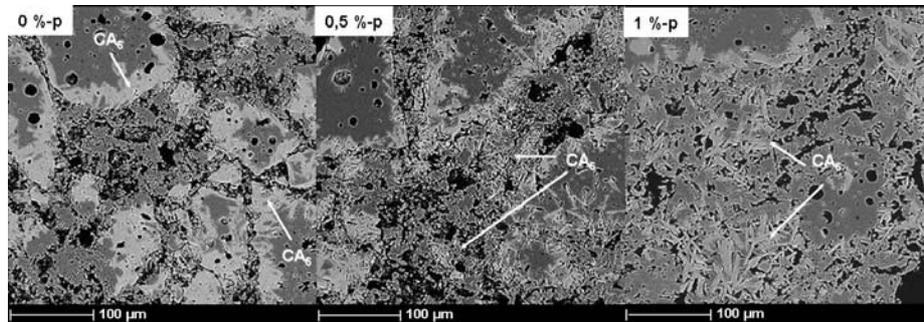
Considerando-se a Figura 3, pode-se notar que a microssílica apresenta funções opostas durante a formação de espinélio e  $CA_6$ . Elevados teores de sílica (0,5%-p e 1%-p) resultam em baixas taxas de expansão do espinélio, o que está de acordo com a literatura, que indica a habilidade da sílica em acomodar tal reação.<sup>(5)</sup> A amostra sem microssílica 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  $SiO_2$  apresentou o maior pico de espinélio e gerou o mesmo teor de espinélio que das amostras contendo 0,5%-p e 1%-p de  $SiO_2$ . 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%-p, 0,25%-p e 0,5%-p de sílica, uma maior intensidade do pico de  $CA_6$  é verificada com o aumento do teor de  $SiO_2$ . A redução de tal pico para a amostra com 1 %-p de  $SiO_2$  é atribuída ao menor teor de  $CA_6$ , como observado na análise quantitativa de DRX (Figura 4). Sendo assim, pode-se afirmar as tendências opostas de ação de microssílica durante o desenvolvimento destas duas fases, já que o aumento em seu teor auxilia na acomodação da espinelização, mas não de  $CA_6$ .

Mesmo com um elevado teor de  $CA_6$ , a amostra sem sílica apresentou um baixo pico na taxa de expansão de  $CA_6$ , devido ao seu crescimento de cristal equiaxial. A análise microestrutural dos concretos contendo 0%-p e 1%-p de  $SiO_2$  indicou distribuições distintas do  $CA_2$ . No caso de ausência de  $SiO_2$ , o  $CA_2$  foi encontrado ao redor dos grãos de aluminas tabulares e não na matriz. De forma oposta, para a amostra contendo 1%-p de  $SiO_2$ , o  $CA_2$  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 microssílica, resultando na distribuição deste íon por toda a matriz.

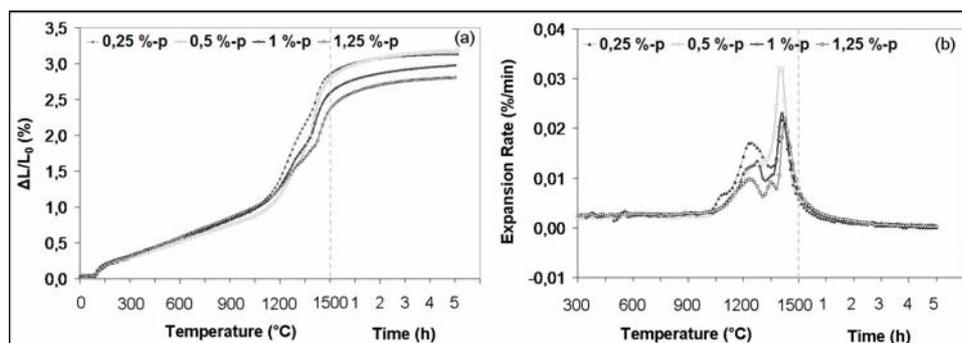
Como conseqüência destes mecanismos de difusão do  $Ca^{+2}$ , distintas distribuições de  $CA_6$  foram analisadas para as amostras sinterizadas a 1.500°C (Figura 5). Na presença de fase líquida (0,5%-p e 1%-p de  $SiO_2$ ), uma grande quantidade de  $CA_6$  é observada na matriz e não somente ao redor 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  $CA_6$  parece 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 Na, Chan e Soni,<sup>(13)</sup> 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 sugere 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.

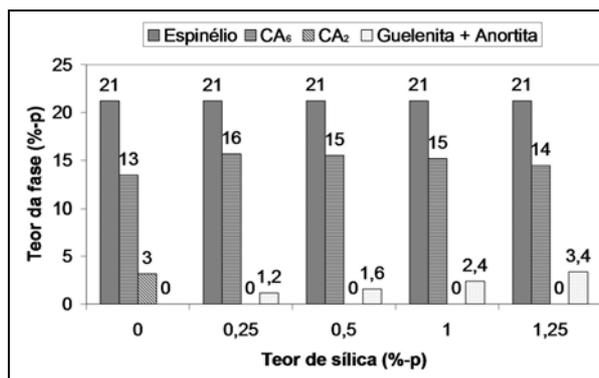


**Figura 5** - Distribuição do  $CA_6$  em concretos alumina-magnésia contendo 0%-p, 0,5%-p e 1%-p de sílica, após queima a 1.500°C.

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 (Figuras 6a e 6b). Comparando-se com a amostra contendo 1%-p de  $SiO_2$ , esta composição apresentou menor expansão final. Primeiramente, este resultado é 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 há maior disponibilidade de sílica para reagir com o CaO e a alumina, o que também contribui para a menor expansão final. Outro fator que contribui para a menor expansão resultante é a maior sinterabilidade devido a maior formação de fase líquida, como previsto por simulação termodinâmica à 1.500°C (representada por anortita e guelenita na Figura 7).



**Figura 6** - a) Comportamento expansivo e b) taxa de expansão do concreto alumina-magnésia contendo 1,25 %-p de sílica.



**Figura 7** - Simulação termodinâmica para teores de microsilica distintos, considerando-se  $T = 1.500^{\circ}\text{C}$  (FactSage - UFSCar - FAI).

## 4 CONCLUSÕES

Distintos aspectos foram observados com a variação do teor de sílica:

- O concreto alumina-magnésia sem sílica apresentou uma cinética de reação particular. A formação de espinélio não se completou e os cristais de  $\text{CA}_6$  foram formados por meio de uma morfologia equiaxial, reduzindo a taxa de expansão. Adicionalmente, como não havia sílica para reagir com o  $\text{CaO}$ , observou-se uma elevada taxa de expansão de  $\text{CA}_2$ ;
- Uma pequena quantidade de sílica (0,25%-p) não foi suficiente para providenciar uma boa acomodação da espinelização, destacada por sua elevada taxa de expansão. Como a competição entre a alumina e a sílica pelo  $\text{CaO}$  foi pequena, a formação de  $\text{CA}_2$  foi evidenciada. A presença de sílica afetou a formação de  $\text{CA}_6$ , aumentando sua taxa quando comparada a composição sem sílica. Dois fenômenos estão relacionados a este aspecto: a morfologia acicular do  $\text{CA}_6$  na presença de fase líquida e sua formação na matriz do concreto, o que pode prejudicar a estabilidade volumétrica do material;
- Como resultado do aumento do teor de  $\text{SiO}_2$  para 0,5%-p, nenhum pico de  $\text{CA}_2$  foi observado, indicando que a sílica possivelmente reagiu com o  $\text{CaO}$ , gerando fases de baixa refratariedade. Além disso, uma melhor acomodação da espinelização foi verificada, devido à redução do pico da taxa de expansão. Com relação à formação de  $\text{CA}_6$ , como a análise quantitativa de DRX indicou os mesmos valores para as amostras contendo 0,25%-p e 0,5%-p de  $\text{SiO}_2$  os dois fenômenos discutidos acima se destacam;
- Para a composição contendo 1%-p de sílica, a principal característica observada foi sua redução na expansão final. Isto pode ser atribuído ao decréscimo do teor de  $\text{CA}_6$  após queima a  $1.500^{\circ}\text{C}$  e o conseqüente aumento no teor de fase líquida. Este aspecto pode também explicar a redução da expansão, devido à maior retração associada à sinterização;
- Para confirmar as tendências observadas, a composição contendo 1,25%-p de sílica resultou em menor expansão final, menor pico de expansão do espinélio e uma taxa levemente inferior da formação de  $\text{CA}_6$ , provavelmente em decorrência da maior formação de fases de baixo ponto de fusão;
- A ausência de líquido pode não ser a melhor alternativa no projeto de expansão controlada. Como praticamente nenhuma fase líquida está presente, a resistência ao choque térmico pode ser afetada. Adicionalmente, o teor de espinélio formado se reduz e isto, provavelmente, afeta a resistência

à corrosão por escórias básicas. Como a morfologia e a distribuição dos cristais de  $CA_6$  é, neste caso, equiaxial e ao redor de grãos de aluminas tabulares, efeitos nas propriedades (resistência mecânica e choque térmico) podem ser evidenciados. Estes aspectos serão discutidos em publicações posteriores.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a FIRE (Federation for International Refractory Research and Education), a Magnesita S. A. e a FAPESP pelo suporte fornecido no desenvolvimento deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- 1 SANDBERG, B.; MYHRE, B.; HOLM, J. L.. Castables in the system  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ . In: *UNITECR'95*, 1995, Kyoto, Japão. **Proceedings...**, p. 3-8.
- 2 OLIVEIRA, I. R.; STUART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C.. Dispersão e empacotamento de partículas. São Paulo: Fazendo Arte Editora, 2000, 195.
- 3 ZHOU, N.; ZHANG, S.; BI, Z.; CHEN, Z.; HUNDERE, A.; MYHRE, B.; ODEGARD, C.; SANDBERG, B.. Magnesium-silicate-hydrate bonded  $MgO-Al_2O_3$  castables. In: *Advances in Refractories for the Metallurgical Industries III*, 1999, Quebec, Canada. **Proceedings...**, p. 135-150.
- 4 ODEGARD, C.; FELDBORG, H.; MYHRE, B.. Magnesia-silicate-hydrate bonded  $MgO$  castables. In: *UNITECR'01*, 2001, Cancun, Mexico. **Proceedings...**, p.4.
- 5 MYHRE, B.; SANDBERG, B.; HUNDERE, A.. Castables with  $MgO-SiO_2-Al_2O_3$  as bond phase. In: *XXVI ALAFAR Congress Proceedings*, 1997, San Juan, Puerto Rico. **Proceedings...**, p. 10.
- 6 LEE, W. E., VIEIRA, W., ZHANG, S., GHANBARI, A., SARPOOLAKY, H., PARR, C.. Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, v. 46, n. 3, p. 145-167, 2001.
- 7 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.
- 8 DÍAZ, L. A.; TORRECILLAS, R.; DE AZA, A. H.; PENA, P.; DE AZA, S.. 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.
- 9 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.
- 10 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.
- 11 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**, v. 25, n. 3, p. 202-208, 2005.

- 12 CHEN, S. K.; CHENG, M. Y.; LIN, S. J.; KO, Y. C.. Thermal characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-spinel castables for steel ladles". **Ceramics International**, v. 28, p. 811-817, 2002.
- 13 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.