

CONCRETOS REFRACTÁRIOS Al_2O_3 -MgO NANO-ENGENHEIRADOS

M. A. L. Braulio⁽¹⁾, G. G. Morbioli⁽¹⁾, L. R. M. Bittencourt⁽²⁾, V. C. Pandolfelli⁽¹⁾

⁽¹⁾ Universidade Federal de São Carlos, Depto. de Engenharia de Materiais,
Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM)

São Carlos, SP, 13656-905, Brasil

mariana.gemm@gmail.com

⁽²⁾ Magnesita Refratários S. A.

Centro de Pesquisa e Desenvolvimento (CPqD)

Contagem, MG, 32210-190, Brasil

*Por meio da redução do tamanho de grão da alumina e da magnésia em concretos refratários, a formação de espinélio *in situ* ($MgAl_2O_4$) pode resultar em menor expansão, evitando a geração de trincas que prejudicariam seu desempenho. Visando-se entender as funções da alumina e da magnésia, diferentes tamanhos de grão de magnésia (<100 μm , <45 μm , <13 μm e nano pó) e fontes de alumina (tabulares finas ou reativas) foram avaliadas quanto à expansão térmica até 1500°C. Adicionalmente, uma mistura nanométrica Al_2O_3 -MgO (AM) foi preparada, resultando em excelente estabilidade volumétrica. Além da obtenção de um mapa de expansão de acordo com as matérias-primas testadas, avaliações microestruturais (MEV) indicaram a maior tendência de difusão da magnésia para a alumina, bem como a geração de pequenos poros após este fenômeno para a mistura nanométrica AM, gerando uma solução adequada para acomodar a expansão de concretos refratários alumina-magnésia.*

Palavras-chave: espinélio *in situ*, concretos refratários, expansão, pós nanométricos

INTRODUÇÃO

O emprego de partículas ultra-finas de alumina e magnésia em concretos refratários Al_2O_3 -MgO pode resultar em uma formação bem distribuída de espinélio formado *in situ* ($MgAl_2O_4$) por toda a matriz do concreto, aumentando sua resistência

à corrosão. De acordo com Nakagawa et al.⁽¹⁾ e Kioyta⁽²⁾ os tamanhos de grão da alumina e da magnésia são aspectos fundamentais para o controle da expansão associada à espinelização *in situ*. Considerando a difusão unidirecional da magnésia para a alumina durante a formação de espinélio, a redução do tamanho de grão do MgO resulta em menor expansão, devido à geração de poros menores após a difusão da magnésia. Este resultado foi previamente avaliado por Ide e colaboradores⁽³⁾.

Em decorrência de questões cinéticas, o tamanho de grão do MgO afeta o mecanismo de formação de espinélio. Conforme mencionado por Soudier⁽⁴⁾, o espinélio tende a ser formado principalmente pela difusão do Mg²⁺ para os grãos de alumina, quando grãos de magnésia finos são utilizados. Por outro lado, na presença de grãos grosseiros de MgO, o espinélio é observado ao redor dos grãos de magnésia. Braulio et al.⁽⁵⁾ também detectou comportamento similar por meio da análise do mapeamento químico (MEV - EDS) do Mg²⁺ e do Al³⁺ durante a formação de espinélio *in situ* para tamanhos de grão de MgO finos (< 45 µm) e grosseiros (< 100 µm).

Além do efeito do tamanho de grão da magnésia, a redução do tamanho de grão da alumina também pode reduzir a expansão, como conseqüência de retração durante a sua sinterização^(6, 7). A adição de alumina hidratável ou alumina coloidal, matérias-primas que possuem área superficial elevada, à concretos refratários alumina-magnésia destacou o efeito de sinterização da alumina, resultando em menor expansão linear após queima à 1500°C^(8,9). Além disso, Zargar e co-autores⁽¹⁰⁾ analisaram o efeito da adição de nano-boemita para a formação de espinélio, sugerindo que a microestrutura homogênea gerada pode acomodar a expansão do sistema.

No entanto, a incorporação bem-sucedida de nano partículas em concretos refratários não é um procedimento simples, devido à sua elevada tendência à aglomeração. Deste modo, atenção especial deve ser despendida aos aspectos de dispersão e sinterização do material^(11,12). Apesar dos vários esforços da literatura em se produzir nano pós de espinélio⁽¹³⁻¹⁵⁾, não há estudos relacionados à aplicação destes materiais em concretos refratários. Conseqüentemente, este trabalho tem como objetivo, não apenas avaliar os efeitos dos tamanhos de grão da alumina e da magnésia, mas também analisar o efeito da adição de nano partículas a concretos espinelizados *in situ*, visando-se melhor controle sobre a expansão geral do sistema.

Sendo assim, em uma primeira etapa do trabalho, fontes distintas de magnésia ($D_{\max} < 100, < 45$ and $< 13 \mu\text{m}$), de aluminas tabulares ($D_{\max} < 200, < 45$ and $< 20 \mu\text{m}$) ou aluminas reativas ($D_{50} = 1 \mu\text{m}$ or $4 \mu\text{m}$) foram avaliadas. Após isto, pós nanométricos de alumina e magnésia foram produzidos por moagem de bolas de alta-energia e adicionados aos concretos. Além disso, uma mistura nanométrica alumina-magnésia (AM) foi engenheirada, mantendo-se a estequiometria molar do espinélio (1 MgO : 1 Al₂O₃), com o objetivo de manter os dois óxidos suficientemente próximos para se evitar a geração de poros durante a difusão do MgO e garantir a acomodação da expansão do sistema.

As composições produzidas foram avaliadas por meio da variação linear dimensional após queima a 1150, 1300 e 1500°C por 5 horas, porosidade aparente e resistência mecânica na mesma faixa de temperatura e pela técnica de sinterabilidade assistida⁽¹⁶⁾ (expansão linear em função da temperatura, até 1500°C). Para a composição contendo o pó nanométrico alumina-magnésia, análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram conduzidas, em comparação com uma composição de referência, sem o pó nanométrico. Os resultados obtidos permitiram a geração de um mapa de expansão, indicando as funções da alumina e da magnésia na formação de espinélio.

MATERIAIS E MÉTODOS

Concretos refratários Al₂O₃-MgO vibrados foram formulados por meio do modelo de empacotamento Alfred $q = 0,26$. A matriz (fração fina) destes foi composta por 6 %-p de cimento de aluminato de cálcio - CAC (Secar71, Kerneos, EUA), 6 %-p de sínter de magnésia (de diferentes tamanhos, 95 %-p de MgO, CaO/SiO₂ = 0,37, Magnesita Refratários S. A., Brasil), 7 %-p de alumina reativa (CL370 ou A1000 SG, Almatís, Alemanha), 18 %-p de alumina tabular (de diferentes tamanhos, Almatís, Alemanha) e 1 %-p de microssílica (971U, Elkem, Noruega). Aluminas tabulares foram utilizadas como agregados ($D < 6 \text{ mm}$, Almatís, Alemanha). A Tabela 1 distingue as principais diferenças entre as composições, consistindo na variação das fontes de aluminas tabulares ($D_{\max} < 200, < 45$ and $< 20 \mu\text{m}$) ou reativas ($D_{50} = 1 \mu\text{m}$ or $4 \mu\text{m}$). Três fontes de MgO ($D_{\max} < 100, < 45$ and $< 13 \mu\text{m}$) foram selecionadas para estas variações nas aluminas. Um aditivo a base de

policarboxilato foi utilizado para assegurar uma dispersão adequada e o teor de água das composições variou entre 4,0 e 4,5 %-p.

Tabela 1 - Variações das composições dos concretos para fontes distintas de aluminas, para três tamanhos de grão de MgO ($D_{max} < 100, < 45$ and $< 13 \mu\text{m}$).

Teor das fontes de alumina (%-p) e denominação dos concretos						
		<i>AT45</i>	<i>AT20</i>	<i>A1000</i>	<i>AT20+A1000</i>	<i>CL370</i>
Alumina tabular	< 200 μm	14	14	18	14	18
	< 45 μm	4	-	-	-	-
	< 20 μm	-	4	-	4	-
Alumina reativa	4 μm (CL370)	7	7	4	4	7
	1 μm (A1000 SG)	-	-	3	3	-

As composições contendo o pó nanométrico alumina-magnésia são apresentadas na Tabela 2 e comparadas com três concretos, uma referência sem nano pós (REF) e outras duas contendo nano MgO (6 %-p) ou nano Al_2O_3 (2,7 %-p). Visando-se produzir 21 %-p de espinélio *in situ* após queima à 1500°C por 5 horas, 7 (ou 14) %-p de nano AM foi adicionado juntamente com 4 (ou 2) %-p de magnésia.

Tabela 2 - Composições dos concretos contendo pós nanométricos.

Matérias-primas	Teor (%-p)				
	REF	Nano MgO	Nano Al_2O_3	Nano AM (7%-p)	Nano AM (14 %-p)
Alumina tabular (D < 6 mm)	80	80	80	77,3	74,7
Sínter de MgO (D < 45 μm)	6	-	6	4	2
Alumina reativa (CL370)	7	7	4,3	4,7	2,3
Nano MgO	-	6	-	-	-
Nano Al_2O_3	-	-	2,7	-	-
Nano AM	-	-	-	7	14
CAC	6	6	6	6	6
Microsilica	1	1	1	1	1
Teor H₂O (%-p)	4,1	4,1	5,4	4,3	4,5

Após processamento inicial (mistura, moldagem, 24 horas de cura a 50°C em ambiente saturado em água, 24 horas de secagem a 110°C e calcinação a 600°C por 5 horas), as amostras de barras (25 x 25 x 150 mm³) foram avaliadas por meio do módulo de ruptura e variação linear dimensional (VLD) após queima a 1150, 1300 e 1500°C por 5 horas (taxa de aquecimento = 1 °C/min). A VLD foi medida pela

diferença entre os comprimentos iniciais e finais das barras (antes e após queima) dividida pelo comprimento inicial. O ensaio de flexão 3-pontos foi conduzido de acordo com a norma ASTM C133-94 em um equipamento MTS (Modelo 810, EUA). A porosidade aparente destas amostras também foi obtida, por meio do ensaio de Arquimedes com imersão em querosene.

Para avaliar a expansão dos concretos, além da VLD, utilizou-se a técnica de sinterabilidade assistida em um equipamento de refratariedade sob carga (Modelo RUL 421E, Netzsch, Alemanha). Amostras cilíndricas foram preparadas de acordo com a norma DIN 51053, curadas a 50°C e secas a 110°C, seguidas de uma pré-queima a 600°C por 5 horas. Para o teste, as amostras foram aquecidas até 1500°C sob uma taxa de aquecimento de 3°C/min e mantidas nesta temperatura por um patamar de 5 horas. A carga de compressão aplicada foi de 0,02 MPa. A microestrutura do concreto contendo nano AM foi observada por microscopia eletrônica de varredura (JEOL JSM - 5900 LV, Holanda) e comparada à composição de referência (REF).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a variação linear dimensional (VLD) das amostras queimadas a 1150, 1300 ou 1500°C por 5 horas. Para a fonte de MgO < 100 µm (a), um pequeno aumento na VLD foi detectado de 1150 para 1300°C, devido à lenta formação de espinélio. De acordo com trabalhos anteriores⁽⁵⁾, o emprego de fontes grosseiras resulta em baixa quantidade de espinélio até 1300°C. Após queima a 1500°C, a expansão linear foi excessiva (entre 5 e 7 %). No entanto, a redução do tamanho de grão da alumina (ou aumento de reatividade) para a AT20 ou AT20+A1000 resultou em pequena diminuição da expansão final. Já os concretos AT45, A1000 e CL370 apresentaram trincamento após queima nesta temperatura (1500°C), devido à elevada VLD.

Visando-se diminuir a expansão geral do sistema, a redução do tamanho de grão do MgO (de < 100 µm para < 45 µm, Fig. 1b) foi efetiva. Mesmo o maior nível de expansão observado (para CL370 - 3,2%) foi consideravelmente inferior ao menor nível de expansão alcançado para a fonte de magnésia mais grosseira (AT20+A1000 - 5,6 %, Fig. 1a). Diferentemente da fonte grosseira, o uso do MgO < 45 µm resultou em expansão na faixa de temperatura de 1150 a 1300°C,

destacando o efeito de aceleração da formação de espinélio. Adicionalmente, estes resultados ressaltam dois aspectos: (i) o mecanismo de espinelização *in situ* é fortemente dependente do tamanho de grão do MgO e (ii) a alteração do tamanho de grão da magnésia parece ser mais efetiva para se reduzir a expansão do sistema do que a redução do tamanho de grão da alumina. Com relação ao efeito da alumina, a mistura AT20+A1000 foi, novamente, a mais eficaz para a redução da expansão. Como mencionado, a redução do tamanho de grão do MgO (de < 100 para < 45 μm) levou à uma diminuição no nível de expansão linear de 3 a 4 %, enquanto que a redução do tamanho de grão da alumina gerou uma queda inferior a 2 %.

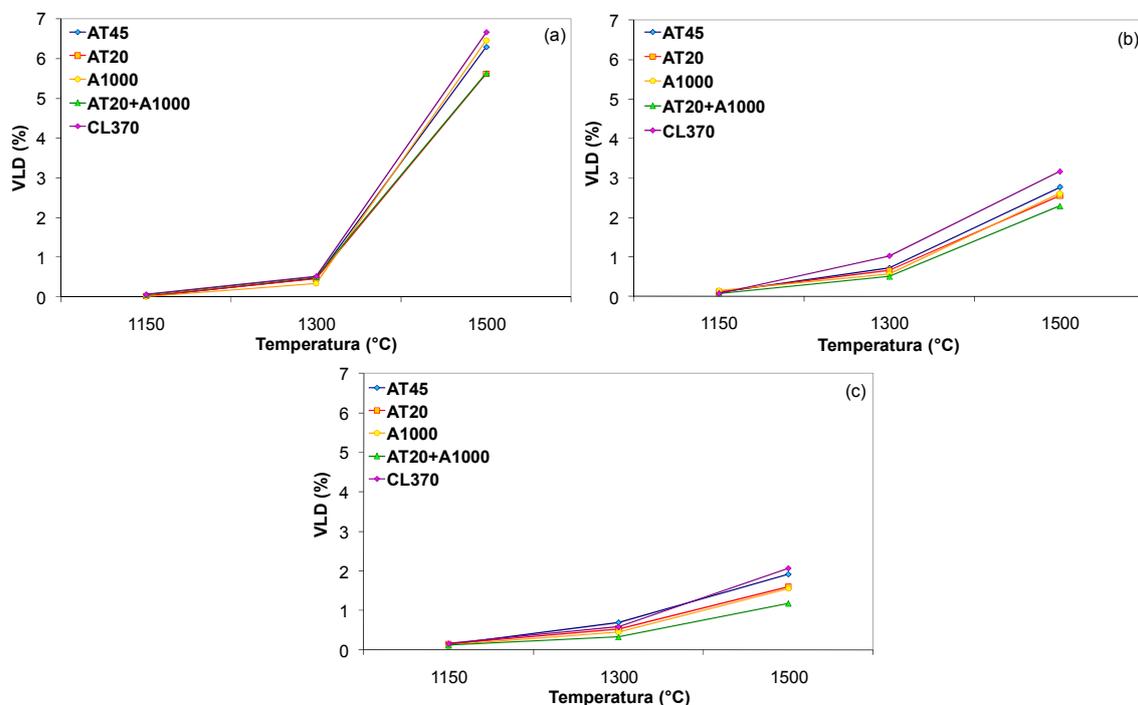


Figura 1 - Variação linear dimensional (VLD) para fontes distintas de alumina (Tabela 1) em concretos alumina-magnésia contendo MgO de granulometrias distintas: (a) < 100 μm , (b) < 45 μm e (c) < 13 μm .

Para a fonte mais fina de MgO (< 13 μm , Fig. 1c), uma posterior redução na expansão linear foi observada e a composição AT20+A1000 apresentou VLD próxima a 1 %, após queima a 1500°C. Enquanto a redução do tamanho de grão da alumina sempre levou a uma queda de expansão de 1 %, a redução do tamanho de grão da magnésia foi mais sensível em diminuir os níveis de expansão. Para esta fonte de MgO (< 13 μm), a diferença entre a VLD de 1150 e 1300°C foi menor que a

detectada para o MgO < 45 µm. Por outro lado, quando comparada à fonte mais grosseira (< 100 µm), sua baixa expansão até 1300°C é atribuída à maior acomodação durante a formação de espinélio, uma vez que poros menores são formados após a difusão de magnésias mais finas⁽¹⁻³⁾. Considerando-se estes resultados, o controle do tamanho de grão do MgO é mais efetivo para se alcançar a estabilidade volumétrica de concretos refratários Al₂O₃-MgO, indicando que a magnésia é mais susceptível à difusão do que a alumina durante a formação de espinélio. Assim, esta deve ser cuidadosamente selecionada para se atingir um nível de expansão adequado, embora a redução do tamanho de grão da alumina também possa contribuir para alcançar tal finalidade.

Esta elevada faixa de VLD observada para as fontes distintas de MgO e Al₂O₃ afetou a integridade física dos concretos, uma vez que um trincamento exagerado resultou em trincas. Assim, a porosidade aparente e a resistência mecânica (módulo de ruptura por flexão 3 pontos) de amostras queimadas a 1150, 1300 e 1500°C foram avaliadas. Para a fonte de MgO mais grosseira (< 100 µm, Figura 2), a porosidade aparente é praticamente constante de 1150 para 1300°C, mas aumentou significativamente após queima a 1500°C (sendo próxima a 30% nesta temperatura), devido à elevada expansão observada durante a espinelização *in situ*. Apesar deste aumento, os níveis de porosidade, após queima a 1500°C, foram levemente inferiores para as composições AT45, AT20 e AT20+A1000. Em paralelo, a queda de resistência mecânica observada de 1300 para 1500°C destes três concretos foi inferior do que a dos concretos A1000 ou CL370. Este resultado indica que a seleção adequada do tamanho de grão da alumina (e sua reatividade) pode garantir menor dano mecânico ao material devido ao melhor controle da expansão. Assim, apesar da queda da resistência após queima a 1500°C, o uso de aluminas mais finas ocasionou níveis gerais de resistência superiores à referência CL370.

A redução do tamanho de grão do MgO (de < 100 para < 45 µm, Figura 3) não afetou os níveis iniciais de porosidade aparente dos concretos (sempre próximos a 15 %, após queima a 1150°C). Entretanto, após queima a 1300°C, a porosidade seguiu a tendência da expansão e, devido à formação de espinélio e sua expansão, o nível de porosidade aumentou (principalmente para a composição CL370, que apresentou porosidade próxima a 20%). De modo semelhante ao observado para a fonte de MgO mais grosseira, a mistura AT20+A1000 foi menos afetada pela expansão e a sua porosidade aparente ficou praticamente constante de 1150 para

1300°C. Após queima a 1500°C, os níveis de porosidade foram superiores aos obtidos a 1300°C, mas inferiores aos da fonte de MgO < 100 µm. Quanto à resistência mecânica, um aumento global foi observado de 1150 para 1300°C, mesmo com a formação de espinélio e com o aumento de porosidade. Para todas as temperaturas de queima, a composição AT20+A1000 resultou em maiores níveis de resistência e todas as combinações de aluminas testadas (AT45, AT20, A1000 e AT20+A1000) foram efetivas para melhorar esta propriedade, devido à maior sinterabilidade dessas fontes.

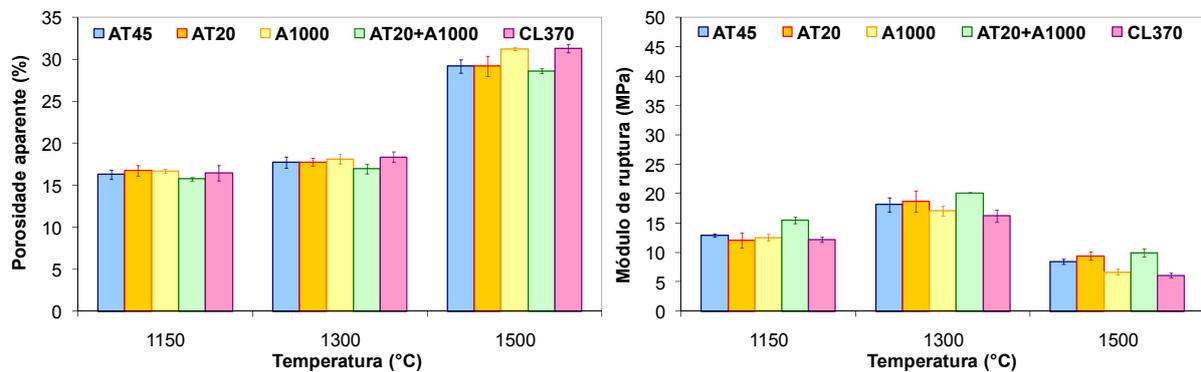


Figura 2 - Porosidade aparente e módulo de ruptura de concretos alumina-magnésia contendo MgO < 100 µm e fontes distintas de aluminas (Tabela 1).

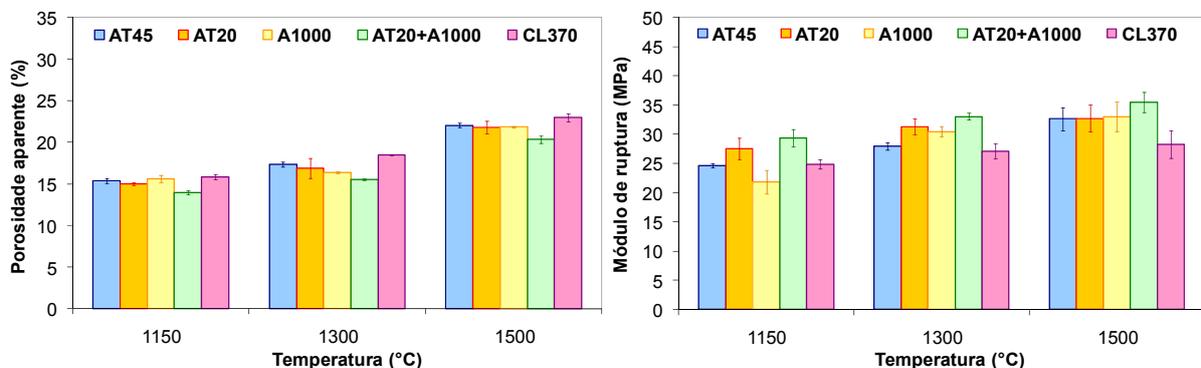


Figura 3 - Porosidade aparente e módulo de ruptura de concretos alumina-magnésia contendo MgO < 45 µm e fontes distintas de aluminas (Tabela 1).

Com relação à fonte mais fina de MgO (< 13 µm, Figura 4), o nível inicial de porosidade aparente (após queima a 1150°C) foi praticamente o mesmo dos detectados para as composições avaliadas acima (~ 15%), destacando que todos os concretos apresentaram microestrutura semelhante antes da sinterização. Apesar do aumento da temperatura de queima (1300 e 1500°C) ter levado a maiores valores de porosidade, a fonte de MgO < 13 µm manteve baixos níveis finais (~ 17%), com

exceção da composição CL370 (~ 19%). Para estas composições, o efeito do tamanho de grão do MgO e da Al_2O_3 foi mais relevante para a resistência mecânica do que para a porosidade aparente. Devido à formação de espinélio mais rápida, maior sinterização ocorreu e os níveis de resistência mecânica foram significativamente elevados, alcançando valores próximos a 45 MPa por meio do teste de flexão 3 pontos. Novamente, a composição AT20+A1000 apresentou os melhores resultados. Sendo assim, a melhor combinação dos tamanhos de grão da alumina e da magnésia pode resultar em benefícios como baixos níveis de expansão (evitando o trincamento do material) e porosidade aparente, bem como elevada resistência mecânica.

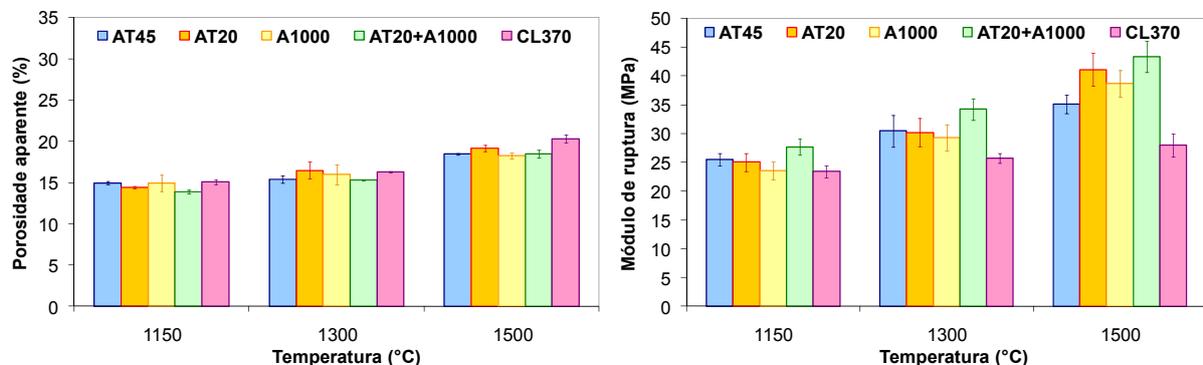


Figura 4 - Porosidade aparente e módulo de ruptura de concretos alumina-magnésia contendo MgO < 13 μ m e fontes distintas de aluminas (Tabela 1).

Devido às vantagens alcançadas por meio da redução dos tamanhos de grão da magnésia e da alumina, pós nanométricos foram produzidos e seus efeitos na expansão avaliados. A Figura 5 apresenta as curvas de expansão e suas derivadas (taxa de expansão), obtidas por meio do ensaio de sinterabilidade assistida, das composições mencionadas na Tabela 2, ilustrando os efeitos da adição de nano MgO ou nano Al_2O_3 e do pó engenheirado nano AM. A adição individual de nano alumina não gerou uma considerável redução da expansão linear em comparação com a composição de referência (REF). De modo distinto, a adição de nano magnésia diminuiu o nível de expansão em quase 2%. No entanto, os maiores benefícios foram obtidos pela mistura prévia dos dois óxidos como nano partículas, resultando em maior acomodação da espinelização *in situ* e maior sinterabilidade. Adicionalmente, o menor nível de expansão linear de todos os concretos avaliados foi atingido por meio do emprego de 14 %-p do pó nano AM.

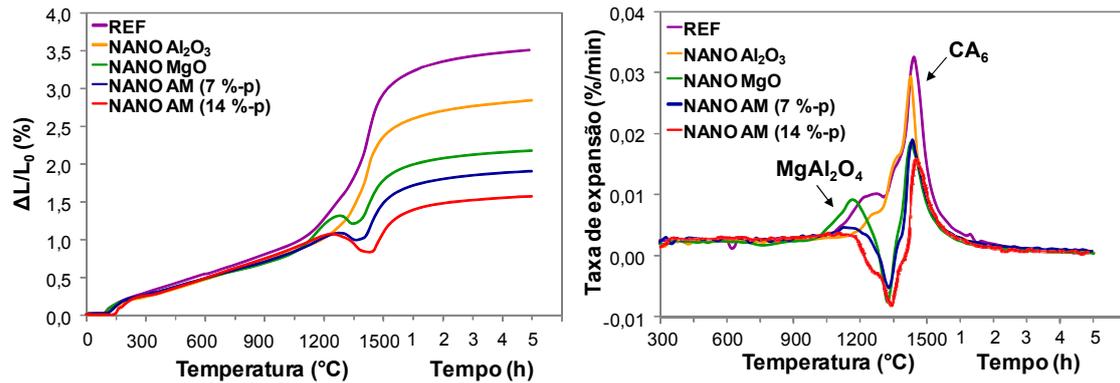


Figura 5 - Expansão linear e taxa de expansão em função da temperatura (até 1500°C, e patamar de 5 h) para concretos Al_2O_3 -MgO contendo pós nanométricos.

Os efeitos deste pó nanométrico AM podem avaliados de modo mais apropriado por meio da análise das derivadas das curvas de expansão. Como todas as composições foram ligadas por cimento de aluminato de cálcio, o pico de hexaluminato de cálcio (CA_6) foi detectado em temperaturas superiores a aproximadamente 1450°C [16]. Quanto ao pico atribuído à formação de espinélio ($MgAl_2O_4$) [16], este não foi observado para as composições contendo a mistura nanométrica AM. Tal resultado indica que a expansão decorrente da espinelização *in situ* foi acomodada, ressaltando que a prévia mistura engenheirada, antes da moagem dos óxidos, é uma alternativa adequada para o controle da estabilidade volumétrica deste tipo de concreto.

Com a finalidade de se avaliar a função deste pó nanométrico AM, a microestrutura de amostras queimadas a 1150 ou 1500°C (5 h) foi avaliada e comparada com a composição de referência (REF), como ilustra a Figura 6. Para a referência, o espinélio não foi detectado após queima a 1150°C. Ao invés disso, observou-se magnésia, alumina e CA_2 . Por outro lado, o concreto contendo nano AM apresentou espinélio em menor temperatura (1150°C) no contorno de grãos ultra finos de alumina. Como os óxidos de MgO e Al_2O_3 estavam proximamente misturados, poros quase não foram detectados, indicando melhor acomodação da expansão devido à espinelização *in situ*. Em decorrência destas características distintas, o tamanho de grão do espinélio, após queima a 1500°C foi menor na composição contendo nano AM do que o da referência. Apesar disso, este não preservou um tamanho nanométrico, ressaltando uma das desvantagens do emprego de nano partículas em refratários, que é o crescimento do tamanho de grão com o aumento da temperatura de sinterização.

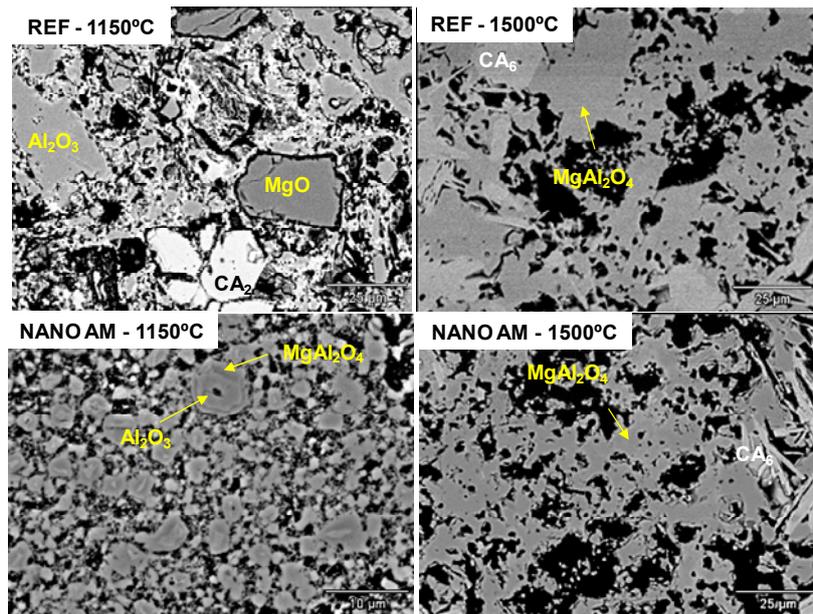


Figura 6 - Microestruturas dos concretos alumina-magnésia queimados a 1150 ou 1500°C por 5 horas: referência (REF) ou contendo 14 %-p de nano AM.

CONCLUSÕES

A redução do tamanho de grão do MgO foi mais efetiva para o controle da expansão deste sistema. Entretanto, o uso de grãos mais finos de Al_2O_3 pode também reduzir a expansão, bem como aumentar a resistência mecânica dos concretos. Assim, a magnésia apresenta função principal de difusão durante a espinelização *in situ* e os poros remanescentes após este processo determinam o nível de expansão, enquanto que a alumina controla a sinterabilidade do sistema. Adicionalmente, a mistura nanométrica próxima dos dois óxidos (nano AM) é uma alternativa adequada para se limitar a expansão e o trincamento destes concretos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Federação Internacional FIRE, a Magnesita Refratários S. A., ao Centro de Pesquisa da Corus-Tata Steel e a FAPESP.

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, Kyoto, Japão, 1995. *Anais...* Tokio, Technical Association of Refractories - Japan, 1995, p. 379-386.
- 2) KIYOTA, Y. Reduction of permanent linear change of alumina-magnesia castable. In: UNITECR'07, Dresden, Alemanha, 2007. *Anais...* Dresden, German Refractories Society, 2007, p. 546-549.

- 3) IDE, K.; SUZUKI, T.; ASANO, K; NISHI, T.; ICHIKAWA, H. Expansion behavior of alumina-magnesia castables. J. Tech. Assoc. Refract. Japan, v. 25, n. 3, p. 202-208, 2005.
- 4) SOUDIER, J. Understanding and optimization of MgO hydration resistance and spinel formation mechanisms for increasing performance of DVM used in crucible induction furnaces melting steel. In: UNITECR'05, Orlando, EUA, 2005. **Anais...** Orlando, American Ceramic Society, 2005, p. 679-683.
- 5) BRAULIO, M. A. L.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Magnesia grain size effect on *in situ* spinel refractory castables. J. Eur. Ceram. Soc., v. 82, p. 2845-2852, 2008.
- 6) JONO, K.; MORI, J.; TORITANI, Y. Effect of alumina grain size on spinel formation. Taik. Overseas, v. 16, n. 3, p. 12-16, 1996.
- 7) MORI, J.; TORITANI, Y.; TANAKA, S. Development of alumina-magnesia castable for steel ladle. In: UNITECR'95, Kyoto, Japão, 1995. **Anais...** Tokio, Technical Association of Refractories - Japan, 1995, p. 171-178.
- 8) BRAULIO, M. A. L.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Selection of binders for *in situ* spinel refractory castables. J. Eur. Ceram. Soc., v. 29, p. 2727-2735, 2009.
- 9) BRAULIO, M. A. L.; PIVA, M. F. L.; SILVA, G. F. L.; PANDOLFELLI, V. C. Spinel expansion design by colloidal alumina suspension addition. J. Am. Ceram. Soc., v. 92, n. 2, p. 559-562, 2009.
- 10) ZARGAR, H. R.; GOLESTANI, F.; REZAIE, H. R. The influence of nano boehmite on spinel formation in the alumina-magnesia system at low temperatures. J. Ceram. Proc. Res., v. 9, n. 1, p. 46-51, 2008.
- 11) SÁ, R. G.; LEE, W. E. Nanotechnology for the refractories industry – a foresight perspective. The Refract. Eng., maio, p. 12-19, 2007.
- 12) LU, K. Sintering of nanoceramics. Int. Mat. Reviews, v. 53, n. 1, p. 21-38, 2008.
- 13) BHADURI, S., BHADURI, S. B. Microstructural and mechanical properties of nanocrystalline spinel and related composites. Ceram. Int., v. 28, p. 153-158, 2002.
- 14) ZAWRAH, M. F. M.; EL KHESHEN, A. A. Synthesis and characterization of nanocrystalline MgAl₂O₄ ceramic powders by use of molten salts. Br. Ceram. Trans., v. 101, n. 2, p. 171-174, 2002.
- 15) 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 Tech., v. 113, p. 109-113, 2000.
- 16) 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. Am. Ceram. Soc. Bull., v. 86, n. 12, p. 9201-9206, 2007.

NANO ENGINEERED Al₂O₃-MgO REFRACTORY CASTABLES

By reducing the MgO and Al₂O₃ grain sizes, the *in situ* spinel (MgAl₂O₄) formation can result in lower expansion, avoiding cracking that would spoil its performance. In order to understand the alumina and magnesia roles, different MgO and Al₂O₃ grain sizes were evaluated in terms of thermal expansion. Moreover, a nano-scaled Al₂O₃-MgO pre-mixing was prepared, leading to an outstanding volumetric stability. Besides attaining a road-map to expansion, microstructural evaluations (SEM) pointed out the MgO diffusion trend to the Al₂O₃ side, as well as the formation of small pores after this phenomenon for the nano AM powder, resulting in a suitable route to design the expansion of alumina-magnesia refractory castables.

Key-words: *in situ* spinel, refractory castable, expansion, nano-scaled powders