

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DE REFRAATÓRIOS PRODUZIDOS A PARTIR DE CAULIM, ALUMINA E ARGILA

M.P.M. PIMENTEL; E. F. NETO; A. A. RABELO
FOLHA 17, QUADRA 04, LOTE ESPECIAL, 68505-080, MARABÁ – PA
mirly.patricy@gmail.com
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ – UFPA

RESUMO

A mulita existe na natureza apenas como uma raridade mineralógica sendo obtida artificialmente por fusão ou pela reação no estado sólido é um material promissor em aplicações cerâmicas tradicionais e avançadas. A obtenção de corpos mulíticos é importante devido as propriedades físicas e mecânicas apresentadas à altas temperaturas, tais como, boa resistência mecânica, à corrosão e a choques térmicos, baixo coeficiente de dilatação e condutividade térmica. Neste trabalho foram preparadas sete massas cerâmicas refratárias por via úmido segundo a estequiometria da mulita secundária - $3Al_2O_3:2SiO_2$ -. Os corpos de prova foram preparados através da sinterização de caulim, alumina e argila, nas temperaturas de 1050 °C, 1150 °C e 1300 °C, permanecendo 2h na temperatura de patamar. A evolução microestrutural de fases e suas propriedades físicas e mecânicas são mensuradas e discutidas.

Palavras-chave: alumina, caulim, mulita, refratários.

INTRODUÇÃO

Mulita é um material promissor tanto para aplicações cerâmicas convencionais quanto para aplicações avançadas, incluindo aplicações elétricas e estruturais, isso se deve as suas propriedades, tais como, baixa densidade ($3,17 \text{ g/cm}^3$), baixa condutividade térmica ($\kappa=2,0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), baixo coeficiente de expansão térmica, baixa constante dielétrica ($\epsilon=6,5$ a 1 MHz) além de excelentes propriedades a altas temperaturas.

Muitos esforços têm sido feitos para sintetizar pós mulíticos e preparar corpos densos sinterizados, esses métodos envolvem materiais de alto custo e técnicas de

processamento que não são economicamente viáveis para produção em larga escala. Uma alternativa mais barata para a síntese de mulita é a utilização de matérias-primas como caulinita, alumina, silimanita, gibsita e boemita, os que têm sido objetos de pesquisas freqüentes ⁽¹⁾.

O caulim passa por diversas transformações até a formação da mulita, conforme descrito a seguir ⁽²⁾:

- ✓ Próximo a 560 °C ocorre sua des-hidroilação com a perda dos grupos - OH de sua estrutura cristalina formando o metacaulim amorfo.
- ✓ A aproximadamente 983 °C ocorre a decomposição do metacaulim em quatro fases distintas. As fases formadas nessa temperatura e suas proporções são:
 - Espinélio Si-Al (ou mulita cúbica), fase principal → 25 – 35 %p.
 - Mulita ortorrômbica (fracamente cristalizada), fase minoritária → 4 – 6 %p.
 - Fase silico-aluminosa (amorfa) → 30 – 40 %p.
 - SiO₂ amorfo → 35 – 37 %p.

Portanto, na temperatura de 983 °C já existe uma pequena quantidade de mulita fracamente cristalizada. Com o aquecimento de mulita fracamente cristalizada em temperaturas superiores a transformação do espinélio Si-Al para mulita ortorrômbica (transformação polimórfica) entre 1100 e 1250 °C, e a nucleação na fase amorfa silico-aluminosa na faixa de 1250 a 1400 °C resultam em posterior formação da mulita ⁽²⁾.

Na etapa final de reação, embora parte da sílica amorfa se cristalice, formando a cristobalita a aproximadamente 1300 °C, um excedente permanece na forma amorfa, o que pode prejudicar as propriedades da massa cerâmica a qual o caulim foi adicionado. Uma saída é a adição de alumina para que a mesma reaja com a sílica amorfa formando uma quantidade adicional de mulita secundária.

MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas utilizadas foram: argila representativa da região de Marabá-PA cedida pela Cerâmica Barro Bom, caulim *in-natura* - proveniente da Imerys, e alumina - proveniente da ALCOA. Os resultados de caracterização da alumina APC-G foram fornecidos pelo fabricante. A argila foi caracterizada através da análise de fases por difração de raios X.

A Tabela 1 apresenta as formulações trabalhadas, os respectivos teores de matéria-prima que cada uma apresenta e a porcentagem de Al₂O₃ e SiO₂ dos

componentes da massa cerâmica. Esses valores foram trabalhados de acordo com a estequiometria da mulita secundária ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

Tabela 1: Formulações Trabalhadas

Formulações	Matérias-Primas (quantidade em gramas)			Temperatura de Queima
	Caulim <i>in-natura</i>	Alumina	Argila Barro Bom	
I	80	20	-	1050 e 1150 °C
II	73	27	-	1050 e 1150 °C
III	70	25	5	1050 e 1150 °C
IV	70	20	10	1050 e 1150 °C
V	42	43	15	1300 °C
VI	42	40	18	1300 °C
VII	40	40	20	1300 °C

A argila, o caulim e a alumina foram triturados com o auxílio de almofariz e pistilo e passados em peneira com abertura de 265 μm (ABNT N° 70). As matérias-primas foram homogeneizadas por mistura via úmida, em seguida foram confeccionados corpos de prova nas dimensões de 60 x 20 x 6 mm por prensagem uniaxial, aplicando-se carga de 45 MPa.

Os corpos de prova, assim produzidos foram sinterizados, permanecendo por 2 horas na temperatura de patamar; em seguida foram avaliados quanto à densidade aparente, porosidade aparente, absorção de água, retração linear, módulo de ruptura a flexão e microestruturas finais, segundo a Norma ABNT ⁽³⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as curvas da análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) da argila Barro Bom. É possível verificar dois picos, um endotérmico e outro exotérmico. O pico endotérmico em torno de 514 °C provavelmente está associado à desidroxilação da caulinita, enquanto que o pico exotérmico está associado à formação de mulita primária em torno de 954 °C. Com base na curva TG e DTG observa-se uma acentuada perda de massa entre 450 e 600 °C, associada provavelmente a desidroxilação da caulinita, em torno de 5,5%.

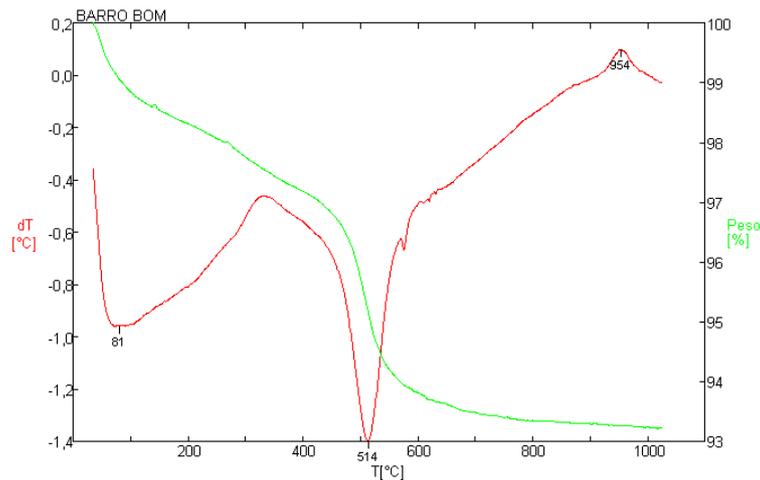


Figura 1: Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) da argila Barro Bom.

As curvas da análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) da alumina calcinada e do caulim *in-natura* estão apresentadas na Figura 2 e 3, respectivamente. A DTG da alumina calcinada, Figura 2, mostra um vale endotérmico entre 150 °C e 400 °C, relacionado à eliminação de água do material, produzindo perda de massa em torno de 0,6% em peso. A partir de 516 °C ocorre a transformação exotérmica da alumina de transição em α -Al₂O₃ aumenta a temperatura, atingindo transformação completa em torno de 900 °C.

A DTG do caulim, Figura 3 revela um pico endotérmico em 558 °C, o qual corresponde à eliminação de água constitucional, destruindo a estrutura cristalina da caulinita (2SiO₂·Al₂O₃·2H₂O), resultando na posterior formação de metacaulinita (2SiO₂·Al₂O₃), com perda de massa em torno de 16%. O pico exotérmico que ocorre a 1001 °C corresponde à formação do espinélio Si-Al ou mulita cúbica fracamente cristalizada.

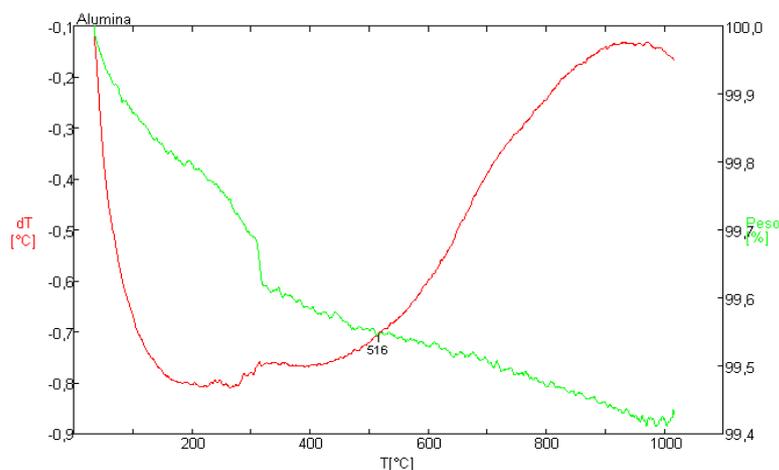


Figura 2: Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) da alumina.

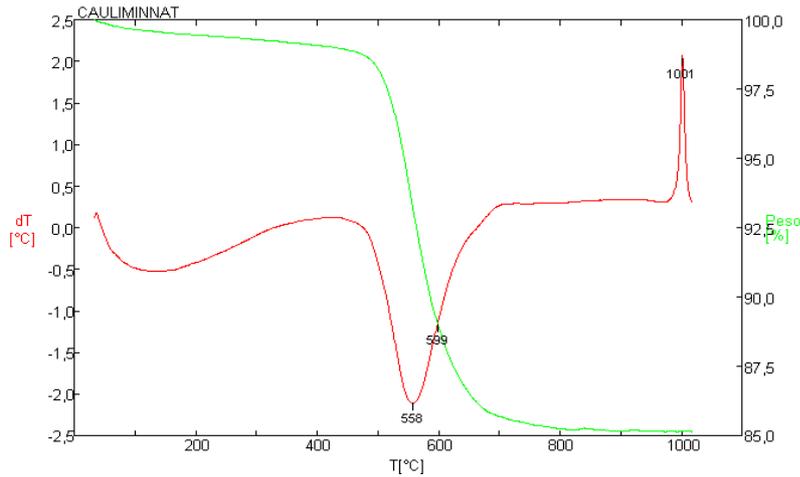


Figura 3: Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) do caulim *in-natura*.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos durante a caracterização física dos das formulações I, II, III e IV nas temperaturas de 1050 °C e 1150 °C.

De forma geral, tanto a porosidade aparente quanto a absorção de água apresenta a mesma configuração para as formulações I, II e III quando se aumenta a temperatura. Inicialmente temos um aumento e logo em seguida uma queda na porosidade, esta oscilação é explicada pelo fato de II apresentar menor quantidade de caulim que I. O caulim por não está calcinado, durante o processo de sinterização libera materiais voláteis que produzem porosidade, a qual é proporcional à quantidade de caulim incorporado. A formulação IV, entretanto, quando trabalhada a 1050 °C, apresentou o maior índice de porosidade e absorção, e a 1150 °C o menor índice, isso se deve principalmente, a sua composição que apresenta em peso 10% de argila, pois a 1050 °C a argila apesar de se consolidar continua porosa, perdendo essa porosidade apenas ao ultrapassar 1100 °C ^(1,4).

Tabela 2: Caracterizações Físicas das Formulações Trabalhadas em função da Temperatura de Queima.

Formulações	Porosidade Aparente (%)	Absorção de Água (%)	Densidade Aparente (g/cm ³)	Retração Linear de Queima (%)
1050 °C				
I	40,61	23,03	1,76	3,73
II	42,61	24,87	1,71	1,7
III	39,25	18,02	1,78	3,42
IV	42,73	25,52	1,67	3,27
1150 °C				
I	40,71	23,48	1,73	4,38
II	42,25	24,08	1,75	3,04
III	39,20	21,79	1,80	4,14
IV	37,52	20,60	1,82	3,97

A densidade aparente e a retração linear apresentaram o mesmo comportamento quando trabalhadas a 1050 °C. I e III com índices maiores e II e IV com índices menores. Esta alternância de valores tem o mesmo ciclo que as grandezas porosidade e absorção naquela temperatura. Observando a Tabela 2, percebe-se que a 1150 °C todas as massas cerâmicas trabalhadas apresentaram o mesmo perfil obtido para a retração linear na temperatura de 1050 °C, porém com valores mais elevados devido à temperatura ser maior, sendo que I apresentou maior nível de densificação, atingindo 4,38% de retração.

A 1150 °C o nível de densificação apresentou um comportamento linear crescente em relação às formulações trabalhadas, assim I mostrou nível menor para densificação e IV maior nível. Ao ultrapassar 1100 °C, a argila vitrifica e endurece perdendo assim porosidade, o que conseqüentemente, aumenta o nível de densificação do material.

A Figura 4 mostra o comportamento mecânico das massas cerâmicas sinterizadas a 1050 °C e 1150 °C. De forma geral, há um aumento do módulo de resistência à flexão com o aumento da temperatura de queima. A 1050 °C o módulo de ruptura é baixo, porém apresenta valores consideráveis, sendo que nesta temperatura II apresentou maior resistência, com um valor de 5,16 MPa. III apresentou ótimo desempenho quando sinterizada a 1150 °C, atingindo um módulo de 8,53 MPa, resultado condizente para formulações contendo até 45% de alumina em sua formulação e compactos com densificação entre 1,9 e 2,3 g/cm³ os chamados refratários silico-aluminosos ⁽⁴⁾.

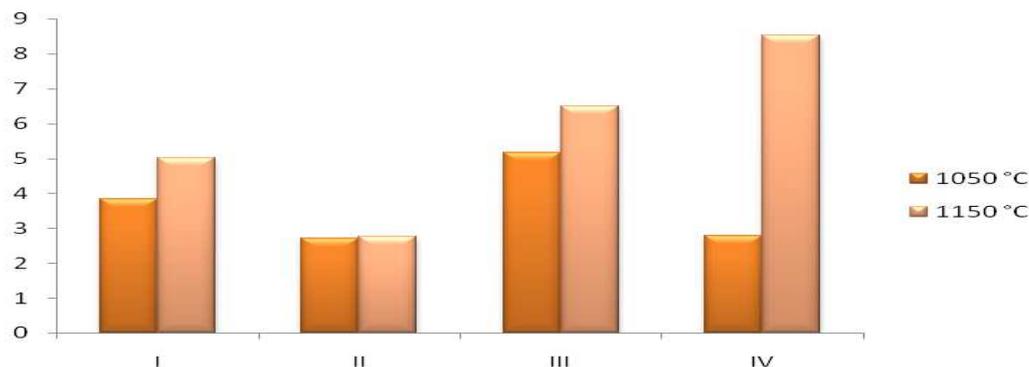


Figura 4: Módulo de Ruptura à Flexão (MPa) das Formulações I, II, III e IV em função da Temperatura

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos durante a caracterização física dos das formulações V, VI e VII, as quais foram sinterizadas na temperatura de 1300 °C.

Tabela 3: Caracterizações Físicas das Formulações Trabalhadas a 1300 °C.

Formulações	Porosidade Aparente (%)	Densidade Aparente (g/cm ³)	Absorção de Água (%)	Retração Linear de Queima (%)
V	35,87	2,004	17,97	4,27
VI	35,03	2	17,51	4,97
VII	36,52	1,96	18,55	4,71

A Porosidade e Absorção de Água têm o mesmo comportamento, assumindo menores índices em VI. A transformação caulinita – metacaulinita procede lentamente, e a metacaulinita apresenta uma estrutura com defeitos: em torno de 20% da metacaulinita consiste de vacâncias produzidas pela liberação de água induzida pela temperatura. Adicionalmente na sinterização, a eliminação de materiais voláteis da argila e do caulim não calcinados produz porosidade, o que conseqüentemente aumenta a absorção de água no material refratário ⁽¹⁾.

A densificação dos corpos cerâmicos refratários a 1300 °C aumenta proporcionalmente à diminuição do teor de argila incorporada, atingindo 2,004 g/cm³ em V. A taxa de densificação entre 1300 e 1500 °C é relativamente baixa. A mulita secundária é formada dentro desta faixa de temperatura, sugerindo que a reação entre a fase vítrea e alumina para formar mulita é prejudicial para o processo de densificação. Observando a Tabela 3, verifica-se que o nível de retração é maior em VI, com retração de 4,97% ⁽⁵⁾.

A Figura 5 mostra o comportamento mecânico das formulações V, VI e VII sinterizadas a 1300 °C. O Módulo de Ruptura à Flexão assume maiores valores à

medida que aumenta o teor de argila na massa refratária, pois os óxidos fundentes presentes na argila favorecem a presença de fase vítrea. O excesso de SiO_2 juntamente com as impurezas na caulinita formam fase vítrea e cristobalita para acompanhar a formação de mulita a temperaturas superiores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, favorecendo o desenvolvimento não apenas de mulita primária, mas também de grande quantidade de mulita secundária ⁽⁶⁾.

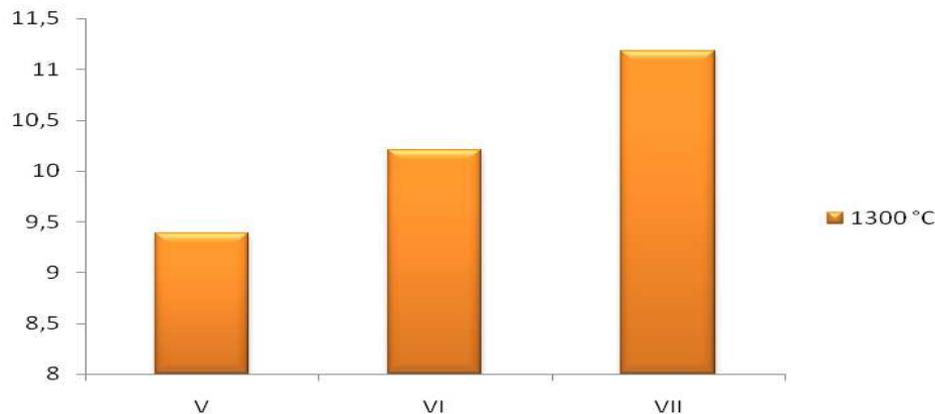


Figura 5: Módulo de Ruptura à Flexão (MPa) das Formulações V, VI e VII em função da Temperatura de

Na Figura 6 temos microscopias óticas das formulações I e II. As formulações I e II contêm 80 e 73% de caulim, respectivamente, as imagens à esquerda mostram as estruturas encontradas em $1050\text{ }^\circ\text{C}$ e a direita em $1150\text{ }^\circ\text{C}$. A $1050\text{ }^\circ\text{C}$ observa-se uma matriz vítrea composta por uma fase silico-aluminosa (amorfa) e SiO_2 amorfa com espinélio Si-Al (ou mulita cúbica) e mulita ortorrômbica fracamente cristalizada, proveniente da decomposição do metacaulim. Com o aquecimento, em torno de $1150\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre a transformação polimórfica do espinélio Si-Al para cristais de alumina ortorrômbica.

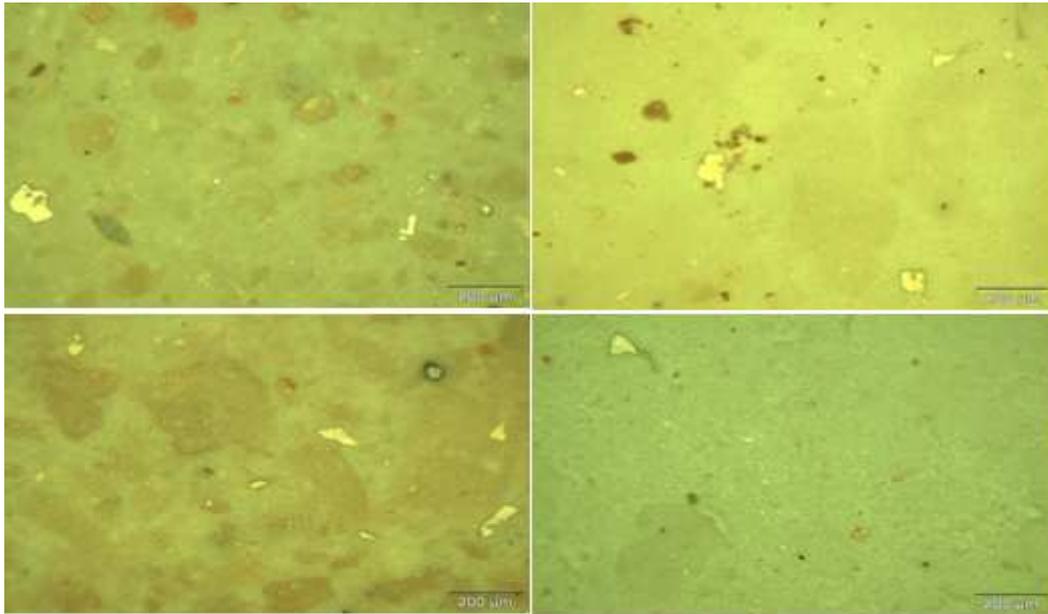


Figura 6: Aspectos microestruturais das formulações I e II sinterizadas a 1050 e 1150 °C.

As formulações III e IV têm em sua composição 5 e 10% de argila, respectivamente. Na Figura 7 observa-se a presença de quartzo, Fe_2O_3 e feldspatos, provenientes da argila. Tem-se uma matriz vítrea silico-aluminosa com a presença de espinélios e mulita fracamente cristalizada. Com o aumento da temperatura de sinterização a fase vítrea é consumida, o que se dá através do processo de nucleação na fase amorfa silico-aluminosa, resultando em posterior formação de mulita.

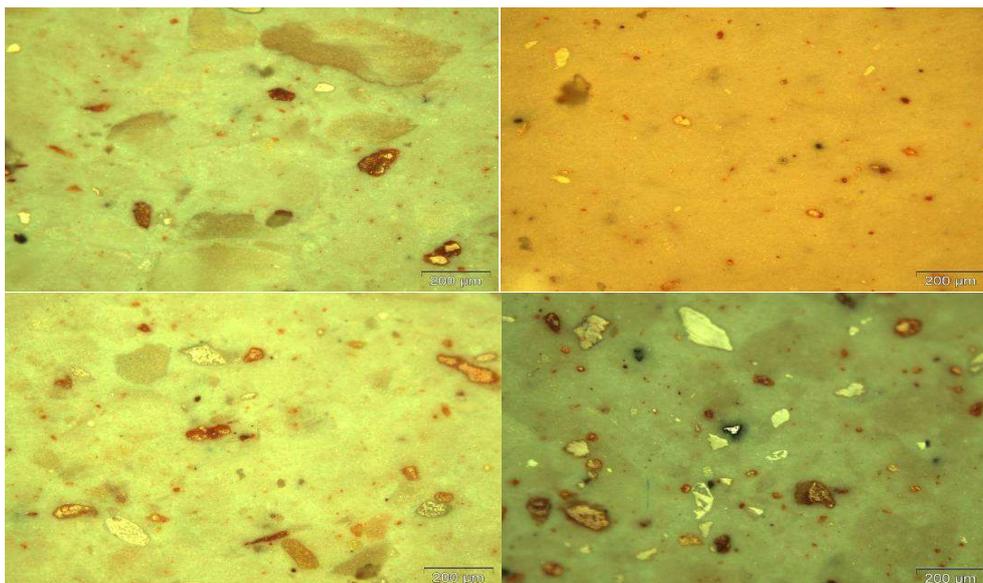


Figura 7: Aspectos microestruturais das formulações III e IV sinterizadas a 1050 e 1150 °C

A microscopia ótica das formulações V, VI e VII é mostrada na Figura 8. Essas massas refratárias apresentam em sua composição caulim, alumina e argila - 15 e 20% -. A existência de impurezas, tais como micas, feldspatos, Fe_2O_3 etc, leva à formação de fase vítrea nos contornos de grão. Na faixa de temperatura de 1300 °C a alumina e a fase vítrea são consumidas rapidamente para acompanhar a formação de mulita secundária, a qual é formada através da solução de partículas de alumina e precipitação de grãos de mulita secundária acicular ⁽⁵⁾.

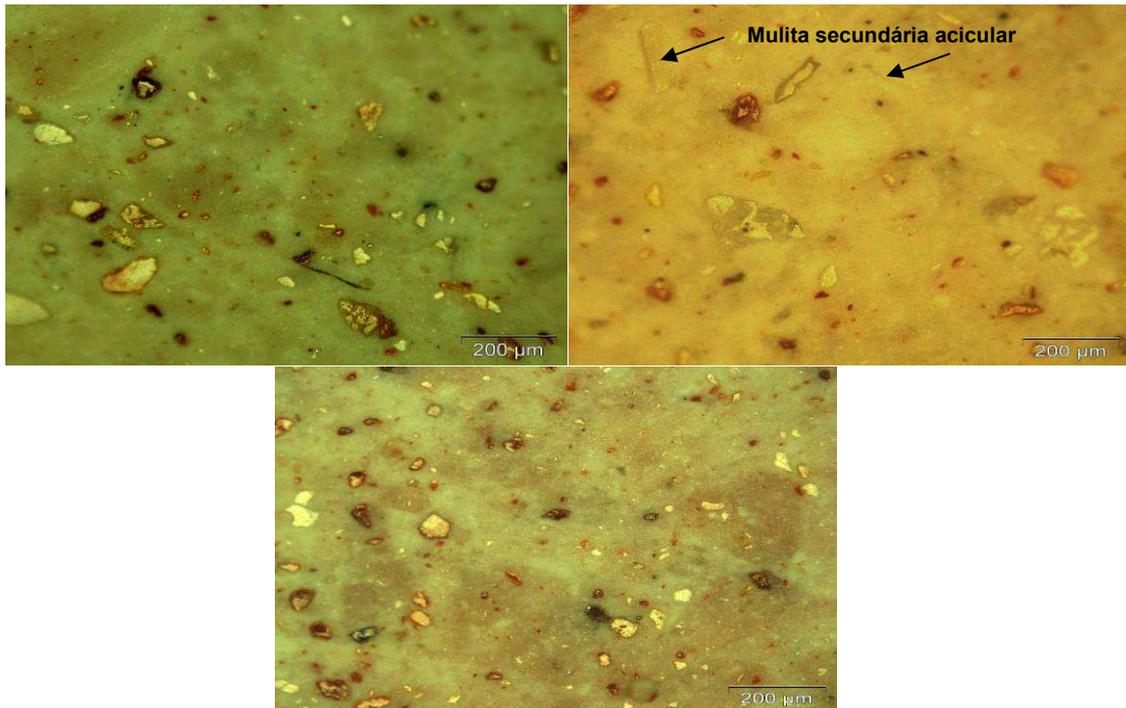


Figura 8: Aspectos microestruturais das formulações V, VI e VII sinterizadas a 1300°C

CONCLUSÕES

Com base nos dados obtidos através das caracterizações físicas e mecânicas pode-se concluir que é possível a produção de corpos cerâmicos refratários de bom desempenho mecânico com baixo gasto de energia, visto que a 1150 °C a formulação III (70% caulim, 25% alumina e 5% Argila Barro Bom) apresentou absorção de água relevantes (20,60%), densidade igual a 1,82 g/cm³, 3,97% de retração e módulo de resistência à flexão igual a 8,53 MPa. As formulações V, VI e VII sinterizadas a 1300 °C apresentaram, níveis de densificação consideráveis e ótima resistência mecânica à flexão, com valores entre 9,39 e 11,18 MPa.

REFERÊNCIAS

- (1). V. VISWABASKARAN; F.D. GNANAM; M. BALASUBRAMANIAN. Mullitisation behavior of calcined clay-alumina mixtures. *Ceram. Int.*, v.29, p. 561-571. 2003.
- (2). GEROTTO, M.V; CABO S.S; INNOCENTINI M.D.M; PANDOLFELLI V.C. Utilização do caulim em substituição á microsilica em concretos refratários aluminosos auto-escoantes. *Cerâmica*. v. 46, n. 300, p. 200-209. 2000.
- (3). Norma ABNT. **Materiais refratários densos conformados**: determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida. NBR 6220. Rio de Janeiro, 1997. 2 p.
- (4). TOGNI S/A MATERIAIS REFRAATÓRIOS. **Refratários formados silico-aluminosos**. Disponível em http://www.togni.com.br/produtos/refratarios_formados_silico_aluminosos.php. Acesso em: 25/11/2008.
- (5). CHEN, C. Y.; LAN, G.S; TUAN, W.H. Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. *J. Ceram. Soc.* ,v.20, p.2519-2525, 2000.
- (6). KOLLI, M.; HAMIDOUICHE, M.; FANTOZZI, G.; CHEVALIER, J. Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin. *Ceram. Int.*, v.33, p.1435-1443, 2007.

EVALUATION OF THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF A REFRACTORIES PRODUCED FROM KAOLIN, ALUMINA AND BALL-CLAY.

ABSTRACT

The mullite only exists in the nature as a mineral rarity being gotten artificially for fusing or for the reaction in the solid state it is a promising material in traditional and advanced ceramic applications. The attainment of mullites bodies important must presented the physical and mechanical properties to the high temperatures, such as, good resistance mechanics, corrosion and thermal shocks, low coefficient of dilation and thermal conductivity. In this work seven refractory ceramic masses had been prepared according the secondary mullite stoichiometric - $3Al_2O_3: 2SiO_2$ - by humid mixture. The test bodies had been prepared through the sintering of kaolin, alumina and ball-clay, in the temperatures of 1050 °C, 1150 °C and 1300 °C, remaining 2h in the temperature of platform. The microstructural evolution of phases and its physical and mechanical properties are evaluated and discussed.

Keywords: alumina, kaolin, mullite, refractory.