

# Bauxitas refratárias : Composição química, fases e propriedades – Parte II

## (Refractory bauxites: Chemical composition, phases and properties - Part II)

C. Pascoal, V. C. Pandolfelli

Universidade Federal de S. Carlos - DEMa

Rod. Washington Luiz, km 235, S. Carlos, SP, Brasil, 13565-905

email: pclap@iris.ufscar.br

### Resumo

A bauxita apresenta uma ampla faixa de aplicações industriais, de acordo com sua composição química e mineralógica. No setor de refratários, esta matéria-prima tem adquirido grande importância, uma vez que pode substituir parcial ou totalmente agregados de alumina eletrofundida em formados e monolíticos, devido a sua alta refratariedade e custo inferior. Entre os maiores produtores mundiais encontram-se a China, a Guiana e o Brasil. Embora seja um dos maiores produtores mundiais de bauxita refratária, no Brasil pouco se conhece de suas características químicas e mineralógicas, bem como suas propriedades em serviço a altas temperaturas. Esta seqüência de artigos apresenta uma revisão sobre as aplicações, fases cristalinas, características e propriedades a alta temperatura de bauxitas refratárias chinesas e sul-americanas. Nesta segunda parte serão consideradas suas propriedades mecânicas a alta temperatura e um problema freqüente na utilização de bauxitas refratárias, a expansão térmica secundária.

Palavras-chave: Bauxitas, refratários, matérias-primas, propriedades.

### Abstract

*Bauxite shows a wide range of applications, according to its chemical and mineralogical composition. In the refractory industry, this raw material has partially or totally substituted fused alumina in bricks and castables, due to its high refractoriness and low cost. The major producers of refractory grade bauxite are, in this order, China, Guyana and Brazil. Although Brazil is one of the major suppliers of this raw material, very few studies have been carried out to understand its chemical, mineralogical and high-temperature properties. These papers present a review regarding the applications of South American and Chinese refractory grade bauxites, including the microchemistry of their crystalline phases and their hot properties. This second part will focus mechanical properties at high temperatures, and a common problem in refractory bauxites, the secondary thermal expansion.*

*Keywords: bauxites, refractories, raw materials, properties.*

### EXPANSÃO TÉRMICA SECUNDÁRIA

Bauxitas chinesas e sul-americanas diferem grandemente quanto à sua composição química e mineralógica. Consequentemente, seu comportamento a altas temperaturas, em especial a expansão térmica secundária, também mostra-se distinto para as matérias-primas de diferentes origens. O fenômeno de expansão térmica secundária tem origem na precipitação da fase mulita entre os grãos de alumina alfa, provocando seu distanciamento e conseqüente aumento na porosidade. Bauxitas de origem chinesa das províncias de Shanxi e Guizhou apresentam baixa expansão térmica secundária, podendo ser utilizadas em tijolos refratários expansivos, que permitem uma variação volumétrica máxima de ~5%. A matéria-prima sul-americana por sua vez apresenta pronunciada expansão secundária, o que prejudica sua utilização em refratários de alta alumina, principalmente quando processada em conjunto com argilas. A expansão secundária excessiva deteriora as propriedades finais do

refratário, já que o aumento da porosidade promove a diminuição da resistência mecânica, da refratariedade sob carga e da resistência à penetração por escória. O fenômeno de expansão secundária pode ainda causar danos estruturais ao refratário, caso esta alteração dimensional não seja compensada por juntas de expansão.

McGee e Dodd [1] realizaram um estudo na tentativa de determinar quais os mecanismos responsáveis pela expansão térmica secundária. Para estabelecer o comportamento geral da bauxita em tijolos refratários, foram formuladas amostras a partir de bauxita sul-americana e outras utilizando alumina alfa pura. Às frações de bauxita e alumina foram adicionados caulim e argila, em diversas proporções, no intuito de estudar a correlação entre o comportamento térmico e o teor de alumina presente. Nas amostras contendo bauxita queimadas a 1600 °C, a variação volumétrica em função do teor de alumina presente (Fig. 1) é máxima para teores de alumina de 70 a 72% em peso. Observa-se desta maneira uma relação entre a máxima expansão secundária e a concentração de alumina em que a formação de mulita atinge seu

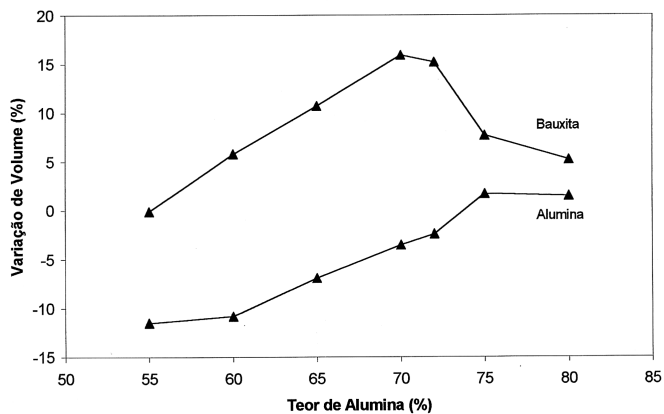


Figura 1: Efeito da concentração de alumina sobre a variação de volume nas amostras queimadas a 1600 °C [1].

(Figure 1: Effect of alumina content on volume change in samples fired at 1600 °C [1])

máximo (71,8% em peso de  $Al_2O_3$ ).

Em composições contendo 70% de alumina, foi estudado o efeito do tamanho do agregado sobre a variação de volume (Fig. 2) nas amostras queimadas a diferentes temperaturas, utilizando-se frações grossas (-8 mesh +14 mesh) e frações finas (-100 mesh +270 mesh) de bauxita e alumina alfa pura. A máxima expansão volumétrica ocorre para amostras que utilizam bauxita na fração fina. A utilização de frações finas também diminui a temperatura de início da expansão secundária. Possivelmente o fenômeno está associado à maior facilidade para dissolução das partículas menores de bauxita, acelerando assim o processo de mulitização e consequentemente a expansão volumétrica, em relação à fração mais grosseira da mesma bauxita.

McGee e Dodd [1] sugerem dois mecanismos de expansão secundária. O primeiro ocorre pela mulitização gradual dos agregados de bauxita e/ou alumina, em seus pontos de contato com

de grandes cristais de mulita em pontos localizados entre os grãos de alumina alfa, forçando os mesmos a se separarem. O mecanismo ocorre somente para amostras contendo bauxita, a temperaturas acima de 1400 °C. O desenvolvimento progressivo desta mulita intergranular, pelo segundo mecanismo, é essencialmente resultante da precipitação a partir de uma fase líquida.

A presença de impurezas, como  $Fe_2O_3$  e  $TiO_2$ , também afeta o grau de mulitização, e consequentemente a variação volumétrica dos refratários. McGee e Dodd [1] adicionaram, às amostras formuladas a partir de 70% de alumina alfa pura, concentrações típicas de óxidos de ferro e titânio para amostras de bauxita (1,16 e 1,62% respectivamente). Os autores observaram para estas amostras uma expansão volumétrica semelhante à obtida em refratários (70% de  $Al_2O_3$ ) queimados a 1600 °C contendo bauxita (variação de volume igual a 11,2%), com presença de mulita intergranular. O estudo indica que a presença destas impurezas adicionadas provoca em refratários de alumina pura o mesmo tipo de fenômeno expansivo que ocorre em refratários contendo agregados de bauxita refratária. A presença destas impurezas provavelmente causa um aumento na concentração de fase líquida e uma diminuição em sua viscosidade, facilitando a difusão e precipitação de mulita intergranular.

A adição de impurezas como o NaF à bauxita calcinada pode, ao contrário do  $Fe_2O_3$  e  $TiO_2$ , reduzir a mulitização intergranular e evitar desta maneira a expansão volumétrica excessiva nos tijolos refratários. A adição de 2,5% de fluoreto de sódio diminui a variação no volume de 21% para cerca de 4%. O aumento da solubilidade da mulita na fase vítrea é a possível explicação para o efeito destes inibidores.

Três são os processos de mulitização possíveis durante a requeima de uma bauxita refratária calcinada de acordo com Schneider e Majdic [2]: (a) formação de mulita ( $\Delta M_T$ ) como produto de reações térmicas na bauxita, a partir da caulinita; (b) mulitização ( $\Delta M_B$ ) pela decomposição térmica da argila ligante (caulinita  $\rightarrow$  metacaulinita  $\rightarrow$  mulita); e (c) mulitização ( $\Delta M_R$ ) devido à reação térmica entre bauxita e argila ligante, formando cristaltos da fase ou mulita intergranular. Cada um dos processos pode ser equacionado, de maneira que o grau de mulitização total ( $\Delta M_G$ ) equivale à soma de cada uma das etapas:

$$\Delta M_G = \Delta M_T + \Delta M_B + \Delta M_R, \text{ onde:} \quad (A)$$

$$\Delta M_T = M_{BAUX}^{REQUEIMA} - M_{BAUX}^{RECEBIDA}, \quad (B)$$

$$\Delta M_B = Cte^*, \quad (C)$$

$$\Delta M_R = M_{REFR} - M_{BAUX}^{REQUEIMA} - Cte \quad (D)$$

$$\Delta M_G = M_{REFR} - M_{BAUX}^{RECEBIDA} \quad (E)$$

sendo  $M_{BAUX}^{REQUEIMA}$  a concentração de mulita na amostra de bauxita após a requeima,  $M_{BAUX}^{RECEBIDA}$  o teor da fase na matéria-prima calcinada (como recebida),  $M_{REFR}$  a quantidade de mulita presente no tijolo refratário, e os parâmetros restantes como já definidos (\*  $\Delta M_B$  é constante quando a quantidade e o tipo de argila são os mesmos para as diferentes composições de tijolo). A partir destas equações a quantidade  $\Delta M_R$  de mulita intergranular pode ser mensurada e correlacionada com o fenômeno de expansão.

Huang e McGee [3] propuseram um modelo matemático para determinação da expansão secundária sofrida por refratários sílico-aluminosos contendo bauxita calcinada de origem chinesa. De acordo com os autores, a variação volumétrica é função do tempo e

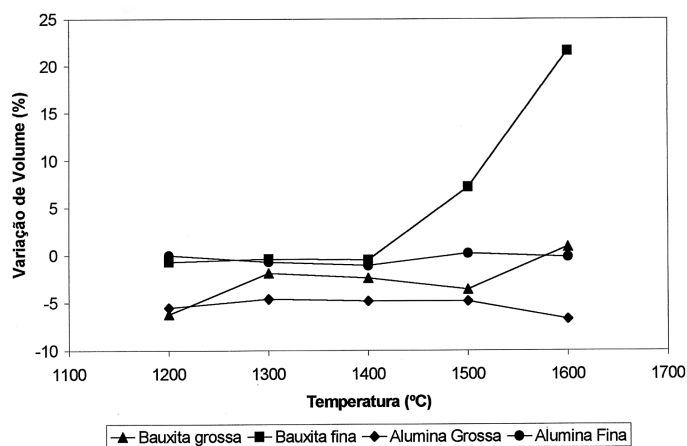


Figura 2: Efeito do tamanho de agregado sobre a variação volumétrica a diferentes temperaturas [1].

(Figure 2: Effect of grain size on fired volume change at various temperatures [1])

partículas de argila, além da formação de mulita primária por transformações na própria argila. Este mecanismo ocorre em maior ou menor grau para todas as amostras, e aumenta com a temperatura de queima, sendo diretamente proporcional à variação de densidade das amostras. O segundo mecanismo decorre do desenvolvimento

temperatura de queima, densidades aparentes a verde e após queima, e tamanho de agregado. Para elaboração do modelamento, o processo de sinterização foi considerado dependendo somente da difusão, e os tempos de aquecimento e resfriamento (menores que 2 minutos) desprezados. De acordo com os autores:

$$\rho = \rho_0 - b\sqrt{t}, \quad (F)$$

onde  $\rho$  é a densidade aparente obtida após queima,  $\rho_0$  a densidade aparente estimada a verde,  $t$  o tempo de sinterização e  $b$  uma constante que depende da temperatura de sinterização e do tamanho de partículas. Assim, a partir dos pontos experimentais ( $\rho, t^{1/2}$ ) é possível a determinação de  $\rho_0$  e  $b$ . Para a determinação da expansão volumétrica secundária das amostras queimadas ( $\Delta V/V$ ), a seguinte expressão pode ser utilizada:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{(V - V_0)}{V} = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} = \left(\frac{b}{\rho_0}\right) \sqrt{t} = B \sqrt{t}, \quad (G)$$

onde  $B$  é o coeficiente de expansão volumétrica,  $V$  o volume final após a queima,  $V_0$  o volume inicial do corpo a verde, e os parâmetros restantes como definidos anteriormente.

Huang e McGee [3] sugerem que a expansão volumétrica dos refratários ocorre enquanto for possível a transformação dos grãos de alumina e sílica em mulita. Após o final desta reação entre grãos, os tijolos voltam a sofrer retração, devido a mecanismos de densificação. O mecanismo de transporte predominante na formação da mulita é a difusão de sílica da argila, através da fase líquida, para as proximidades dos grãos de alumina, na bauxita. A difusão de  $Al_2O_3$ , por ser muito menor, pode ser ignorada. A formação de mulita, fase de menor densidade, promove a expansão volumétrica da bauxita, auxiliada pelo aumento no volume de poros entre grãos de alumina, distanciados pela presença de mulita intergranular.

Schneider et al. [4] realizaram um estudo sobre o comportamento térmico expansivo de bauxitas sul-americanas (S1 a S4) e chinesas (C1 a C5) considerando tijolos refratários formulados a partir de dois tipos distintos de ligante: dextrina (que não promove a mulitização, sendo portanto utilizada como referência) e argila. Os valores de expansão térmica secundária foram obtidos via análise dilatométrica,

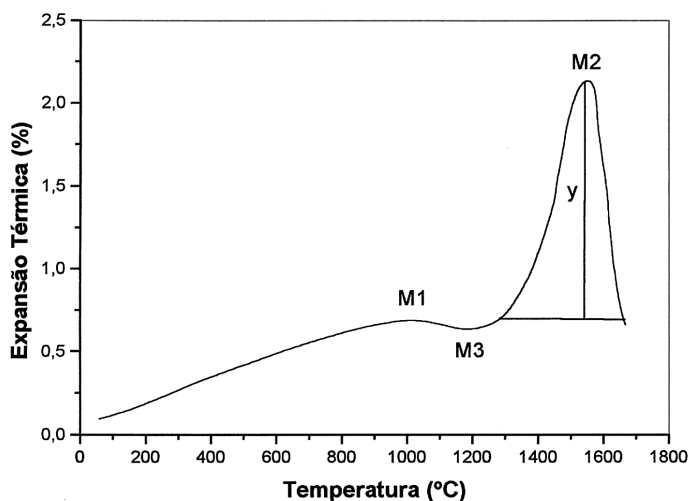


Figura 3: Curva de expansão térmica representativa dos tijolos de bauxita testados [4]. (Figure 3: Representative thermal expansion curve of the bauxite-containing refractory bricks [4])

medindo-se a variação  $Y$  entre dois máximos de expansão M1 e M2 (vide esquema na Fig. 3). A amostra de bauxita, genericamente, passa por um máximo de expansão M1, retrai para um mínimo, denominado M3 na figura, e em seguida expande novamente, chegando ao máximo de expansão M2. O grau de mulitização  $\Delta M$  devido à presença de argila ligante foi determinado pela diferença de concentração da fase mulita entre os tijolos formulados à base de dextrina (valor base) e os tijolos com diferentes concentrações de argila, via difração de raios X.

Tijolos formulados a partir de bauxitas chinesas apresentam uma dependência linear entre a expansão secundária  $Y$  e o grau de mulitização  $\Delta M$  (Fig. 4). A inclinação das curvas de expansão varia de bauxita para bauxita, sendo que aquelas calcinadas a temperaturas mais

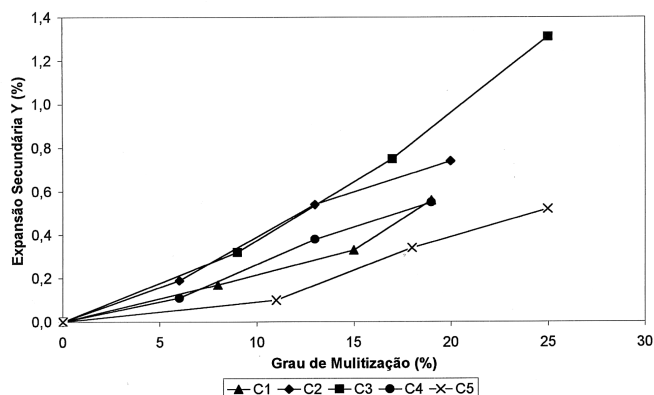


Figura 4: Dependência da expansão térmica secundária com o grau de mulitização dos tijolos produzidos a partir das bauxitas chinesas [4]. (Figure 4: Dependence of the secondary thermal expansion on mullitization for bricks containing Chinese bauxite [4])

altas (forno rotativo) apresentam expansão mais acentuada que bauxitas calcinadas a temperaturas inferiores (forno shaft).

As amostras formuladas a partir de bauxitas sul-americanas (Fig. 5) apresentam expansão secundária muito mais pronunciada. A comparação entre a tendência das curvas obtidas nas Figs. 4 e 5 indica que o grau de mulitização  $\Delta M$  do tijolo não é o único responsável pelo mecanismo de expansão nestas amostras. Schneider et al. [4] confirmam os resultados de McGee e Dodd

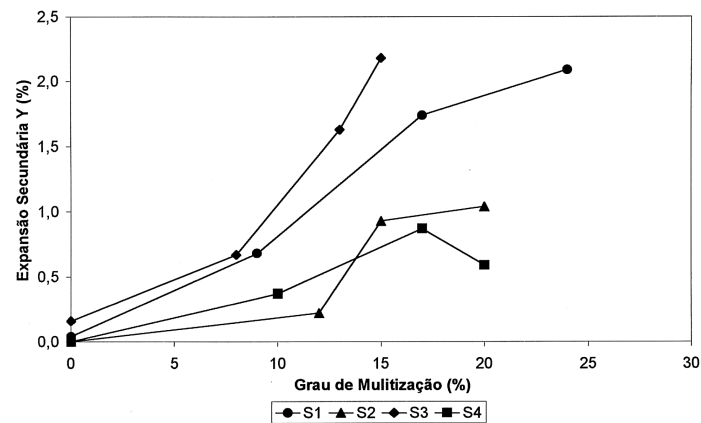


Figura 5: Dependência da expansão térmica secundária com o grau de mulitização dos tijolos produzidos a partir de bauxitas sul-americanas [4]. (Figure 5: Dependence of the secondary thermal expansion on mullitization for bricks containing South American bauxite [4])

[1] sobre o distanciamento dos grãos de alumina provocado pelo crescimento de mulita intergranular. A menor tendência à expansão secundária das bauxitas chinesas é atribuída à maior presença de fase líquida, que a altas temperaturas compensa parte da pressão exercida pela cristalização da mulita, além de facilitar a densificação e remoção de poros.

Nars et al. [5] estudaram aditivos que podem promover a densificação dos agregados de bauxita, sem deteriorar seu grau de mulitização e evitando a expansão térmica secundária excessiva. Os autores sugerem a utilização de pequenas concentrações de óxido de sódio, que inibe a formação de mulita intergranular, controlando a expansão térmica secundária e promovendo a densificação dos agregados de bauxita refratária.

O efeito deste aditivo sobre o fenômeno de expansão está de acordo com McGee e Dodd [1]. A formação de um líquido de baixa viscosidade rico em álcalis (como o  $\text{Na}_2\text{O}$ ) promove a densificação do refratário e inibe a formação de grandes cristais de mulita intergranular por efeito de dissolução. Embora a adição do óxido auxilie consideravelmente a densificação do agregado de bauxita, sua presença possui efeito prejudicial sobre a refratariedade sob carga e propriedades mecânicas a quente do corpo cerâmico contendo esta matéria-prima.

## PROPRIEDADES MECÂNICAS A QUENTE

A quantidade, viscosidade e distribuição espacial da fase vítrea são critérios importantes na determinação de propriedades mecânicas a quente. Se o líquido formado estiver localizado em interstícios isolados (pontos triplos), mesmo quantidades relativamente expressivas de fase líquida não influenciarão as propriedades do produto. Se, no entanto, a fase estiver presente na forma de filmes intergranulares, mesmo pequenas quantidades deteriorarão as propriedades a quente pelo fenômeno de escorregamento de grãos.

Segundo Schneider e Majdic [2] a máxima temperatura de expansão térmica (correspondente a  $M_2$ , na Fig. 3), pode ser utilizada como medida de estabilidade dimensional da bauxita, sendo função principalmente dos processos de formação de fase líquida. Comparando o teor de óxidos alcalinos e alcalino-terrosos presentes na bauxita com a temperatura de máxima expansão térmica (Fig. 6), nota-se o decréscimo desta temperatura à medida que aumenta o teor de impurezas [4]. A presença destes óxidos fundentes aumenta a quantidade de fase líquida no tijolo refratário, favorecendo o

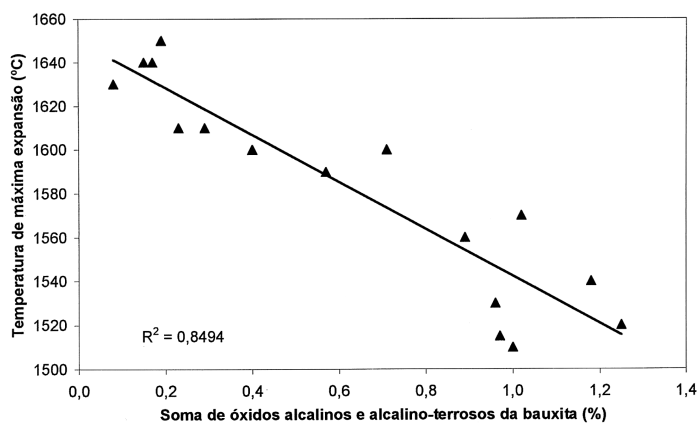


Figura 6: Estabilidade térmica de tijolos refratários como função do teor de álcalis presente na bauxita [4].  
(Figure 6: Thermal stability of refractory bricks as function of alkali content in the bauxite samples [4])

escorregamento de grãos e a deformação do tijolo. Além disso, a figura indica que bauxitas com menor teor de óxidos alcalinos podem também sofrer o fenômeno de expansão secundária, quando em uso a altas temperaturas.

A resistência mecânica de qualquer produto cerâmico está determinada por dois fatores: o material cerâmico de que é constituído, e a maneira como este produto foi processado. Caballero et al. [6] realizaram um estudo sobre o efeito do processamento (moagem e calcinação) sobre as características finais de bauxitas refratárias chinesas e sul-americanas. A alta heterogeneidade destas matérias-primas deteriora consideravelmente suas propriedades a alta temperatura, independentemente do alto teor de alumina presente.

Caballero et al. [6] observaram maior homogeneidade na distribuição de fases nas amostras moídas, compactadas e calcinadas, bem como menor porosidade. Amostras chinesas que sofreram este processamento apresentam resistência mecânica a quente mais elevada, em relação às amostras sul-americanas, devido ao maior teor de alumina presente. Em comparação às bauxitas chinesas não processadas, os valores de resistência mecânica duplicam após a moagem e tratamento térmico, sendo que no caso de bauxitas sul-americanas os valores obtidos após o processamento chegam a triplicar. Além da maior homogeneidade conseguida através da moagem, o aumento na resistência mecânica deve-se ainda ao controle utilizado durante a calcinação, para a desidroxilação da gibsita e diásporo.

As curvas tensão-deformação (Figs. 7 e 8) para as amostras chinesas e sul-americanas processadas e prensadas apresentam perfis bastante distintos, e indicam a presença de mecanismos de tenacificação no caso das bauxitas sul-americanas. Nestas amostras a mulita forma um esqueleto rígido de agulhas entre os grãos de alumina, tenacificando o produto através do mecanismo de deflexão de trincas. De maneira diversa, as amostras chinesas comportam-se como materiais frágeis, provavelmente devido à fase alumina alfa, tipicamente frágil. No estudo não foi considerada a presença de fase líquida na temperatura de teste.

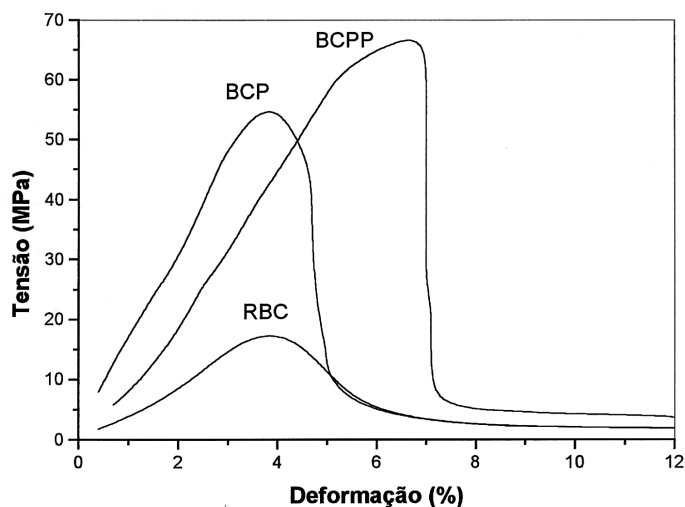


Figura 7: Curvas tensão-deformação a 1550 °C para amostra chinesa: RBC - amostra crua como recebida, sinterizada a 1650 °C/2 h; BCP - amostra crua moída e sinterizada a 1650 °C; BCPP - amostra crua moída, tratada termicamente para perda da água estrutural e sinterizada a 1650 °C [6].  
(Figure 7: Stress-strain curves at 1550 °C for Chinese bauxites: RBC - crude bauxite, fired at 1650 °C/2 h; BCP - crude bauxite, milled and fired at 1650 °C; BCPP - crude bauxite, milled and thermally treated in order to release the structural water, and fired at 1650 °C [6])

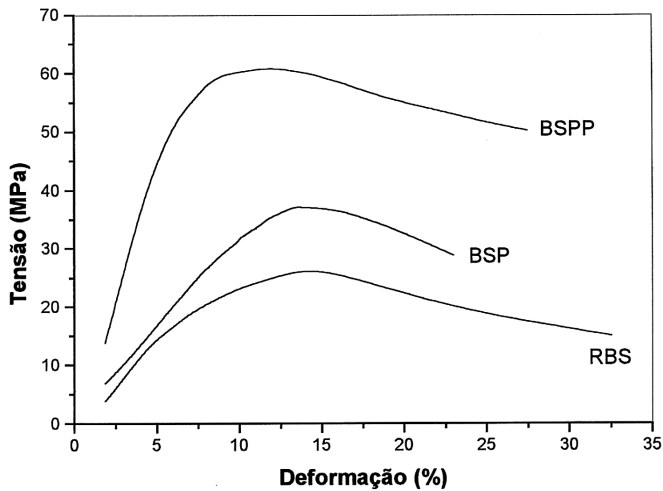


Figura 8: Curvas tensão-deformação a 1550 °C para amostra sul-americana: RBS - amostra crua como recebida, sinterizada a 1650 °C/2 h; BSP - amostra crua moída e sinterizada a 1650 °C; BSPP - amostra crua moída, tratada termicamente para perda da água estrutural e sinterizada a 1650 °C [6].

(Figure 8: Stress-strain curves at 1550 °C for South American bauxites: RBS - crude bauxite, fired at 1650 °C/2 h; BSP - crude bauxite, milled and fired at 1650 °C; BSPP - crude bauxite, milled and thermally treated in order to release the structural water, and fired at 1650 °C [6])

Outros fatores que afetam o comportamento termomecânico de bauxitas refratárias são o nível e a natureza das impurezas presentes nestes materiais. Os óxidos de ferro e titânio, alcalinos e alcalino-terrosos, são as principais impurezas presentes nestas matérias-primas. Caballero e Aza [7, 8] estudaram o efeito da presença de ferro e titânio em amostras de bauxita crua chinesas e sul-americanas, utilizando-se do diagrama quaternário  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $Fe_2O_3$ - $TiO_2$ . O diagrama indica que no estado sólido, bauxitas são constituídas de  $\alpha$ -alumina, mulita e tialita, sendo que as três fases apresentam ferro e titânio em solução sólida. Somente em quantidades muito altas de ferro, este pode se combinar formando hematita, aluminato de ferro ou espinélio, dependendo da faixa de temperatura considerada. O estudo foi realizado para amostras contendo cerca de 80% de alumina, na faixa de 1450 a 1700 °C, que é normalmente a faixa de utilização de refratários que contém a matéria-prima bauxita.

A partir de resultados obtidos por EDS, os autores determinaram o limite de solubilidade dos íons  $Fe^{3+}$  e  $Ti^{4+}$  nas fases alumina alfa, mulita e tialita, em função da temperatura de serviço (Figs. 9, 10 e 11).

Desconsiderando a presença de óxidos alcalinos e alcalino-terrosos, uma bauxita de composição química 87%  $Al_2O_3$ , 7%  $SiO_2$ , 3%  $TiO_2$  e 2%  $Fe_2O_3$ , a partir do diagrama de equilíbrio, será constituída teoricamente de alumina (s.s.: solução sólida), mulita (s.s.) e tialita (s.s.) entre 1450 e 1600 °C. O primeiro líquido forma-se entre 1600 e 1650 °C, sendo a fase tialita a primeira fase a dissolver-se (1675 °C), seguida de mulita e por fim alumina alfa. Considerando-se a mesma composição química anterior e invertendo-se as concentrações de  $SiO_2$  e  $TiO_2$  ( $SiO_2$  a 3% e  $TiO_2$  a 7%), a primeira fase a dissolver-se passa a ser mulita, a 1710 °C.

Na realidade, porém, a temperatura de formação do primeiro líquido é bem inferior à prevista pelo diagrama. No caso de bauxitas sul-americanas, que o diagrama indica como sendo de 1675 °C, o valor experimental fica entre 1550 e 1600 °C. No caso da bauxita chinesa a diferença é ainda maior, e o valor teórico de 1700 °C para a formação do primeiro líquido cai para 1500 °C. A 1700 °C para as amostras chinesas coexistem somente as fases alumina alfa e

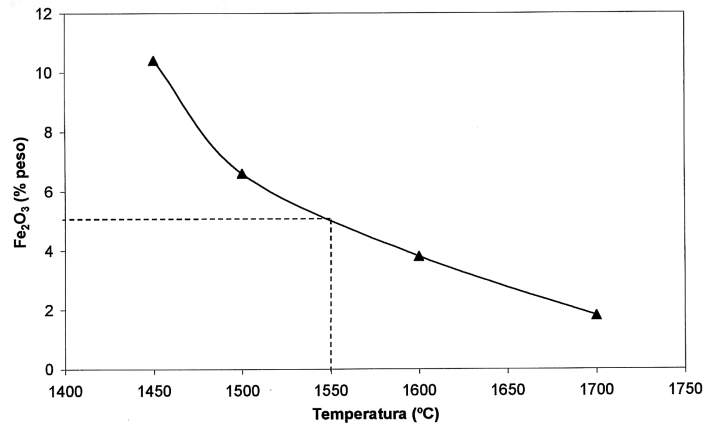


Figura 9: Solubilidade do  $Fe_2O_3$  em função da temperatura, para a fase alumina [7, 8]. (Figure 9: Solid solution of  $Fe_2O_3$  versus temperature, for corundum phase [7, 8])

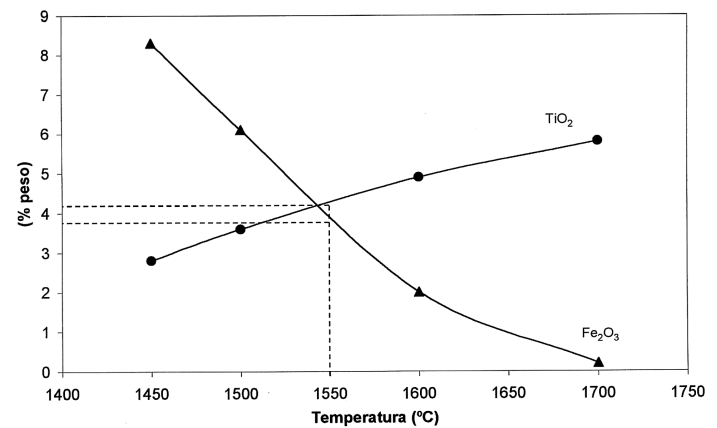


Figura 10: Solubilidade do  $Fe_2O_3$  e  $TiO_2$  em função da temperatura para a fase mulita [7, 8]. (Figure 10: Solid solution of  $Fe_2O_3$  e  $TiO_2$  versus temperature, for the mullite phase [7, 8])

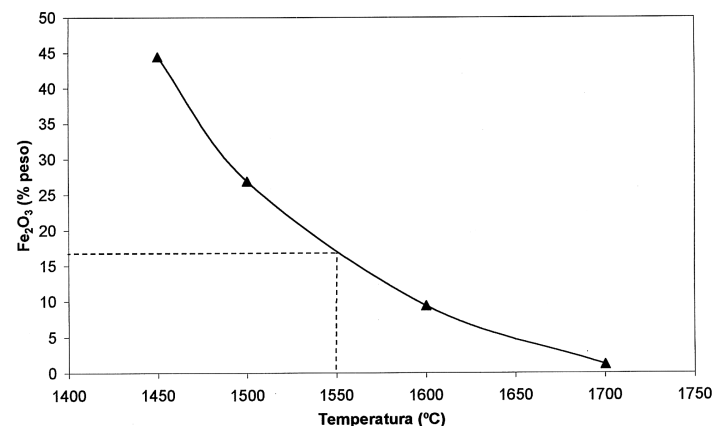


Figura 11: Solubilidade do  $Fe_2O_3$  em função da temperatura, para a fase tialita [7, 8]. (Figure 11: Solid solution of  $Fe_2O_3$  versus temperature, for tielite phase [7, 8])

fase líquida, já tendo sido dissolvidas mulita e tialita.

As diferenças encontradas no estudo são justificadas pela presença de impurezas minoritárias, principalmente óxidos alcalinos, que não foram considerados na análise. Estes óxidos contribuem de maneira significativa na temperatura de formação

do primeiro líquido, na quantidade de líquido formado e conseqüentemente na temperatura em que as fases são dissolvidas.

Embora o diagrama de equilíbrio seja uma ferramenta notável na determinação de fases presentes a várias temperaturas, suas informações sobre temperaturas de formação de líquido e dissolução de fases são altamente influenciadas pelo teor de álcalis presentes no material.

Libby e McIntyre [9], a partir do estudo de impurezas presentes em bauxitas chinesas, propuseram métodos para melhorar a qualidade destas matérias-primas em relação às bauxitas sul-americanas. Nas bauxitas chinesas, que possuem alto teor de  $Al_2O_3$ , a presença de pequena quantidade de  $K_2O$  varia significativamente o teor de fase líquida do material, como indicaram os estudos de Caballero e Aza [7, 8]. Em conjunto com a ausência ou baixa concentração de mulita, a presença de  $K_2O$  facilita a fluência do material, deteriorando a refratariedade sob carga do produto, além de promover excessiva retração durante a queima, promovendo deformação e trincamento.

A adição de matérias-primas que aumentam o grau de mulitização do refratário também foi estudada por Libby e McIntyre [9]. Com a adição de cianita ou microsilica a refratários que utilizam agregados de bauxita com alto teor de álcalis, observa-se um considerável aumento da resistência mecânica e refratariedade sob carga dos tijolos. A formação de mulita primária (reação no estado sólido) ocorre a temperaturas acima de  $1310\text{ }^\circ\text{C}$ , a partir da cianita, ou mulita secundária (reação entre sílica e alumina na fase líquida) a partir da microsilica a temperaturas acima de  $1540\text{ }^\circ\text{C}$ . A decomposição da cianita promove a formação local de mulita, onde anteriormente existia cianita. Já no caso da microsilica a mulita formada está totalmente dispersa ao longo da matriz refratária, favorecendo as propriedades mecânicas a quente com adições muito menores desta matéria-prima.

A influência da microestrutura sobre as propriedades mecânicas a alta temperatura de refratários contendo bauxita também foram estudadas por Zhong et al. [10]. Em seu estudo, os autores reafirmam a maior resistência à fluência (maiores temperaturas de transição e menores deformações) para refratários com máximo teor de mulita, ou seja, teores de alumina próximos a 70%, como pode ser observado na Fig. 12. As temperaturas indicadas  $T_p$  e  $T_v$  foram retiradas dos ensaios de fluência, indicando a temperatura de início do fluxo plástico e a temperatura de início do fluxo viscoso,

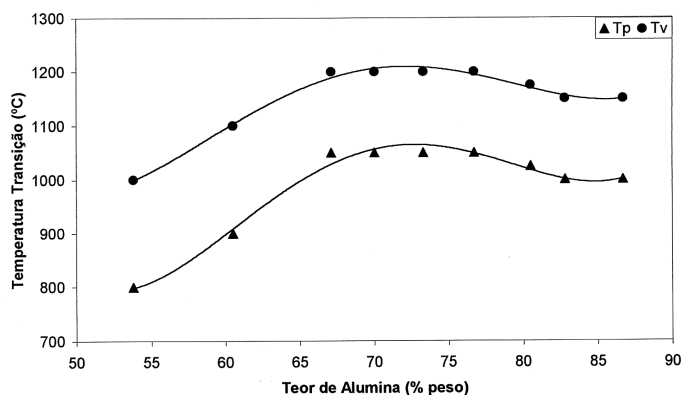


Figura 12: Temperaturas de transição em fluência com teor de  $Al_2O_3$  - testes de fluência por torção, torque de  $11,25\text{ kg}\cdot\text{cm}$  [10].  
(Figure 12: Curves of transition temperatures versus  $Al_2O_3$  content - torsion creep test,  $11.25\text{ kg}\cdot\text{cm}$  torque [10])

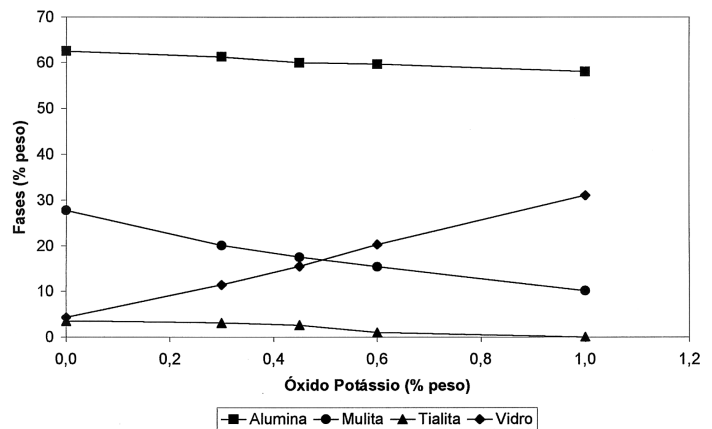


Figura 13: Variação na concentração das fases presentes na bauxita, em função do teor de  $K_2O$  - amostras sinterizadas a  $1650\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$  [11].  
(Figure 13: Change in phases content in bauxite as function of  $K_2O$  content - samples fired at  $1650\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$  [11])

respectivamente.

De acordo com Zhong et al. [10], o comportamento mecânico a altas temperaturas de refratários à base de bauxita é determinado por suas características microestruturais, principalmente: (a) a quantidade, distribuição e viscosidade da fase líquida (efeito fase vítrea), e (b) a quantidade de pontos de contato entre grãos e a maneira como estes estão em contato (efeito cristal). Uma grande quantidade de fase líquida, de baixa viscosidade, aumenta a taxa de fluência, deteriorando a propriedade do refratário, enquanto uma estrutura com grande quantidade de pontos de contato leva a um decréscimo na taxa de fluência.

A presença de grande concentração de  $K_2O$  nas bauxitas refratárias chinesas levou ao estudo de seu efeito por alguns pesquisadores. De acordo com Zhong et al. [10], a cada 1% de óxido de potássio adicionado à bauxita, a fase vítrea aumenta em 7%, o teor de mulita cai entre 15 e 20% e a quantidade de alumina cresce entre 8 e 13%. Um estudo aprofundado do efeito deste óxido sobre as propriedades mecânicas a quente de bauxitas refratárias foi realizado por Caballero e Aza [11].

A partir da análise do diagrama quaternário de equilíbrio  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $Fe_2O_3$ - $TiO_2$ , foi determinado que embora óxidos alcalinos e alcalino-terrosos não afetem a relação entre as fases e sua seqüência de cristalização, sua presença influencia consideravelmente a temperatura de formação de líquido e sua concentração à diversas temperaturas [7, 8].

De acordo com diagramas ternários à base de alumina, sílica e álcalis, os óxidos  $Na_2O$  e  $K_2O$  são as impurezas que mais negativamente influenciam o comportamento termomecânico dos refratários, produzindo a maior quantidade de fase líquida com a menor viscosidade [12]. Compostos alcalino-terrosos necessitam de temperaturas mais altas para promover a formação de fase líquida, e óxidos de ferro são fundentes bastante ineficazes em atmosfera oxidante. Na Fig. 13 observa-se a evolução das fases em bauxitas sintéticas em função do teor de  $K_2O$ .

Considerando o efeito da adição de  $K_2O$  sobre a microestrutura e propriedades mecânicas a quente, Caballero et al. [11] observaram que, com o aumento do óxido, ocorre um aumento na quantidade de fase líquida, rica em álcalis, em conjunto com a maior facilidade de dissolução das fases mulita, principalmente, e tialita. Com a redução da matriz mulítica, passa a ocorrer deformação plástica através de fluxo viscoso, deteriorando consideravelmente a resistência mecânica

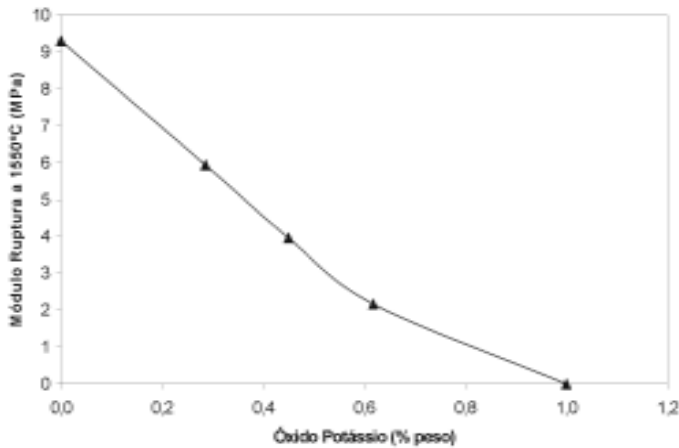


Figura 14: Módulo de ruptura a quente (1550 °C) das amostras de bauxita, em função do teor de K<sub>2</sub>O - teste de compressão a uma taxa de carga constante de 8,3.10<sup>-7</sup> m/s [11].

(Figure 14: Hot Modulus of Rupture for bauxite samples at 1550 °C versus K<sub>2</sub>O content - compression test for a constant load rate of 8.3.10<sup>-7</sup> m/s [11])

a quente do produto (Fig. 14). Isto ocorre de maneira tão drástica que, com uma concentração de apenas 1% de K<sub>2</sub>O, a 1550 °C, a amostra de bauxita deforma-se com seu próprio peso.

O comportamento de fratura também difere significativamente para amostras com distintas concentrações de K<sub>2</sub>O. Na amostra que não apresenta o óxido, o comportamento de fratura pode ser determinado pelo efeito do cristal, ou seja, pela estrutura da matriz e pelo número de pontos de contato entre grãos [10]. Nas amostras restantes, o comportamento de fratura é descrito pelo efeito da fase vítrea: quantidade, distribuição e viscosidade do líquido presente. A fase líquida nas amostras apresenta baixo ângulo diedral ( $\alpha < 90^\circ$ ), portanto uma grande molhabilidade e conseqüentemente alto grau de penetração entre grãos de alumina e mulita.

A atmosfera de calcinação também é um dos fatores decisivos

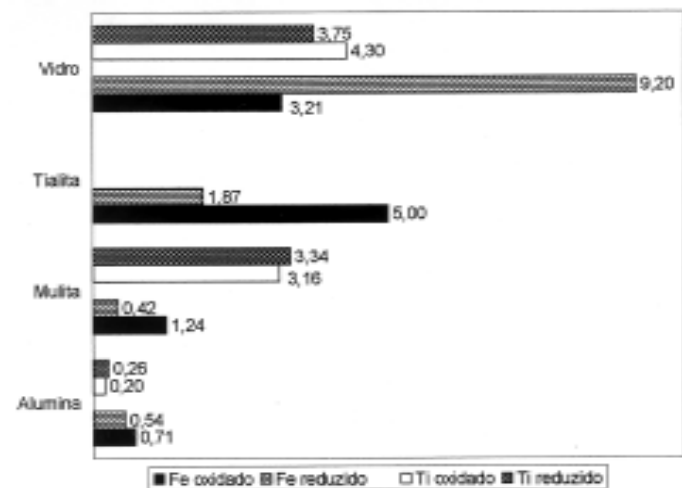


Figura 15: Teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> (% peso) em solução sólida nas diversas fases de bauxitas chinesas calcinadas em diferentes atmosferas: oxidado - teores dos óxidos em solução sólida para bauxitas calcinadas em atmosfera oxidante; reduzido - teores dos óxidos em solução sólida para bauxitas calcinadas em atmosfera redutora [13]. (Figure 15: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> content (weight %) in solid solution for all phases of Chinese bauxites calcined at different atmospheres: oxidado - oxide contents in solid solution for bauxites calcined at oxidant atmosphere; reduzido - oxide contents in solid solution for bauxites calcined at reductant atmosphere [13])

para a determinação da quantidade e composição da fase vítrea presente em bauxitas refratárias. Schneider et al. [13] estudaram o seu efeito sobre a composição final das fases, considerando principalmente o limite de solubilidade dos íons ferro e titânio em alumina, mulita e tialita, de acordo com a atmosfera oxidante ou redutora. Neste contexto, a presença de FeO (Fe<sup>2+</sup>) pode favorecer a formação de fases de baixo ponto de fusão (entre 1200 e 1300 °C), enquanto a presença de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> implica na formação de fases acima de 1350 °C.

A queima sob atmosfera redutora diminui a temperatura de sinterização das amostras pelo efeito do íon Fe<sup>2+</sup>, que incorporado predominantemente à fase líquida, diminui a viscosidade do líquido, favorecendo a sinterização (Fig. 15). A ocorrência de Fe<sup>3+</sup>, em atmosfera oxidante, inibe a ação fundente, visto que consideráveis quantidades deste íon podem ser incorporadas em solução sólida nas fases alumina alfa, mulita e tialita. Desta maneira, a ocorrência de altos teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na bauxita não implica diretamente na presença de fases de baixo ponto de fusão e propriedades deletérias ao refratário. Necessita-se para isso a determinação do estado de oxidação do elemento e de seu limite de solubilidade em cada fase nas temperaturas de serviço do refratário.

## CONCLUSÕES

O fenômeno de expansão secundária é um dos maiores entraves à utilização de bauxitas em tijolos refratários. Sua ocorrência deteriora a resistência mecânica do refratário, bem como a refratariedade sob carga e a resistência à penetração por escória.

A expansão ocorre pela formação de grandes cristais de mulita em pontos localizados entre os grãos de alumina alfa, causando seu distanciamento e o aumento da porosidade no agregado. Sua ocorrência é mais pronunciada em frações finas de bauxita, e para bauxitas com alto teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> e baixo teor de álcalis.

Os óxidos Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> promovem o aumento na concentração de fase líquida e um decréscimo em sua viscosidade, facilitando o processo de difusão e precipitação de mulita intergranular. A presença de álcalis, embora também contribua para a formação de fase líquida, inibe a precipitação de mulita intergranular, já que aumenta a solubilidade da fase no líquido. A fase líquida ainda atua aliviando a pressão exercida pelo crescimento dos cristais de mulita, e pela densificação e remoção de poros no tijolo refratário. Isto explica a menor taxa de expansão secundária para bauxitas de origem chinesa, que possuem elevado teor de óxidos alcalinos.

A heterogeneidade da bauxita é outro dos fatores que impedem sua maior aplicação no campo de refratários. Esta característica típica de matérias-primas naturais causa um decréscimo acentuado nas propriedades mecânicas a quente de tijolos à base de bauxita. Um processamento adequado promove sensível melhoria nestas propriedades.

O teor e a natureza das impurezas presentes na matéria-prima afetam consideravelmente as propriedades finais do refratário. Para a bauxita, as principais impurezas são Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, óxidos alcalinos e alcalino-terrosos. Inicialmente acreditava-se no efeito deletério de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> sobre a refratariedade sob carga dos tijolos refratários, devido a sua conhecida ação fundente. No entanto, grandes concentrações destes óxidos podem ser incorporadas em solução sólida, principalmente nas fases mulita e tialita. Estudos mais recentes indicam a importância de impurezas minoritárias, principalmente K<sub>2</sub>O, na deterioração da refratariedade sob carga

de refratários.

Este óxido alcalino promove um aumento considerável na concentração de fase líquida para as bauxitas, dissolvendo a matriz mullítica que impede a deformação do refratário. Na tentativa de contornar este problema, são adicionadas aos refratários matérias-primas para formação de mulita "in loco", como cianita e microsilica. Estas adições vêm apresentando resultados satisfatórios, mesmo para bauxitas com alto teor de álcalis.

A atmosfera de calcinação também promove alterações sobre as propriedades mecânicas a quente dos refratários. A utilização de atmosferas redutoras de calcinação impede a incorporação de grandes quantidades de ferro e titânio em solução sólida, pois estes íons reduzidos apresentam maior raio iônico e conseqüentemente menor solubilidade na mulita e tialita. As quantidades não incorporadas passam para a fase líquida, exibindo ação fundente e deteriorando as propriedades do refratário à temperatura de uso.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, FAPESP, e CNPq pelo auxílio na realização deste trabalho e a A. R. Studart e M. D. M. Innocentini, pelo auxílio prestado durante a correção deste artigo.

## REFERÊNCIAS

- [1] T. D. McGee, C. M. Dodd, "Mechanism of Secondary Expansion of High-Alumina Refractories Containing Calcined Bauxite", *J. Am. Ceram. Soc.* **44**, 6 (1961) 277-283.
- [2] H. Schneider, A. Majdic, "Composition, Microstructure and Properties of Calcined South American and Chinese Refractory Bauxites", *Ber/CFI* **59**, 8/9 (1982) 425-436.
- [3] B. Y. Huang, T. D. McGee, "Secondary Expansion of Mullite Refractories Containing Calcined Bauxite and Calcined Clay", *Am.*

*Ceram. Soc. Bul.* **67**, 7 (1988) 1235-38.

- [4] H. Schneider, J. Wang, A. Majdic, "Thermal Expansion of Refractory-Grade Bauxites at High Temperature", *Ber/CFI* **63**, 9/10 (1986) 461-470.
- [5] I. Nasr, F. M. Abdel-Kader, H. K. Embabi, "Improving the Refractory Quality of Bauxite Refractories", *Ber/CFI* **59**, 4 (1982) 232-241.
- [6] A. Caballero, J. Requena, S. De Aza, "Refractory Bauxites. How Processing Can Improve High Temperature Mechanical Properties", *Ceramics International* **12** (1986) 155-160.
- [7] A. Caballero, S. De Aza, "The System  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $TiO_2$ -Iron Oxide in Air to Understand the Constitution of Refractory Bauxites at High Temperatures", *UNITECR'* **89** (1989) 1642-51.
- [8] A. Caballero, S. De Aza, "The System  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $TiO_2$ -Iron Oxide in Air and its Practical Implications", *Science of Ceramics* **14** (1988) 443-448.
- [9] S. C. Libby, D. A. McIntyre, "The Effect of Microchemistry of Refractory-Grade Chinese Bauxites on Hot Properties", *UNITECR'* **89** (1989) 1490-97.
- [10] X. Zhong, G. Sun, R. Yin, "Relationship of Creep Properties of Bauxite Refractories with Microstructure", *Ceram. Eng. Sc. Proc.* **7**, 1/2 (1986) 314-323.
- [11] A. Caballero, S. De Aza, "Effect of Alkaline Oxide ( $K_2O$ ) on the Mechanical Behaviour at High Temperature of Refractory Bauxites", *UNITECR'* **93** (1993) 625-634.
- [12] T. F. Lee, Y. C. Ko, "Microstructural Aspects of the Lower Temperature Firing Bauxite Brick", *J. Mat. Sci. Letters* **3** (1984) 367-369.
- [13] H. Schneider, J. Wang, A. Majdic, "Firing of Refractory-Grade Chinese Bauxites under Oxidising and Reducing Atmospheres", *Ber/CFI* **64**, 1/2 (1987) 28-31.

(*Rec. 20/05/99, Rev. 02/2000, Ac. 31/03/00*)