

Mulitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras - revisão

(Refractories mullitization with different sources of reactants - review)

M. V. M. Magliano, V. C. Pandolfelli

*Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais - GEMM, Departamento de Engenharia de Materiais
Universidade Federal de S. Carlos, Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, S. Carlos, SP 13565-905
vicpando@power.ufscar.br, Vinicius@plugnet.com.br*

Resumo

A mulita é uma fase cerâmica obtida pela reação entre alumina e sílica em temperaturas elevadas e amplamente utilizada em refratários devido as suas excelentes propriedades. Muitos trabalhos na literatura estudaram e analisaram a síntese de mulita, bem como sua incorporação em refratários, que pode ser feita pela adição do pó pré-formado ou pela obtenção in-situ. Esta revisão une os principais trabalhos publicados sobre síntese de mulita focando principalmente aspectos da cinética da reação, como a ocorrência de fase líquida metaestável durante a mulitização, etapa inevitável para o processo. O trabalho traz também um panorama geral das diversas fontes silico-aluminosas precursoras e das características e propriedades da mulita obtida a partir de cada uma delas. O estudo sugere que a utilização de sílicas e aluminas de alta reatividade favorece a mulitização reduzindo a temperatura de obtenção e a quantidade de fase líquida residual.

Palavras-chave: mulita, mulitização, concreto refratário, sílica, alumina.

Abstract

Mullite is a ceramic phase currently applied in the refractory industries due to its excellent properties, high refractoriness and it is formed by the reaction of silica and alumina at elevated temperatures. In the literature, many works analyze its synthesis and reactions, as well as the in-situ formation or addition as pre-reacted powder. This review gathers the main works involving mullite synthesis, focusing on the mullitization kinetics, such as the formation of a metastable liquid phase. It also brings about a general view of the many different sources of silica and alumina, analyzing their characteristics and the properties of the resulting mullite. The study suggests that the use of high reactive alumina and silica favors the mullitization by reducing its formation temperature and the amount of residual liquid phase on the final product.

Keywords: mullite, mullitization, refractories castables, silica, alumina.

INTRODUÇÃO

Mulita é uma fase cristalina comumente utilizada em cerâmicas refratárias por apresentar excelentes propriedades tais como: elevada refratariedade e alto módulo de ruptura, boa resistência ao choque térmico, a erosão e ao ataque químico. A proporção estequiométrica desta fase corresponde a 71,8% de Al_2O_3 e 28,2% de SiO_2 , mas pode ser obtida em formulações contendo até aproximadamente 74% de Al_2O_3 [1, 2]. Dois mecanismos podem ser utilizados para sua obtenção em peças refratárias: adição de pó pré-formado ou obtenção in-situ. O primeiro método, apesar da facilidade de implementação, é limitado devido à alta estabilidade química da fase que dificulta a sinterização do sistema levando a deteriorização das propriedades do refratário [3]. A obtenção de mulita in-situ, por outro lado, não apresenta o mesmo problema já que a sinterização e a mulitização ocorrem simultaneamente. Portanto, a obtenção de mulita in-situ parece uma boa alternativa para materiais refratários, tornando de grande relevância um

estudo aprofundado da reação de mulitização sob o ponto de vista cinético e das principais variáveis envolvidas no processo. Características como formato e tamanho dos grãos, quantidade de fase líquida, formação de cristobalita, entre outros, são todos fatores dependentes da presença de mineralizadores, temperatura de obtenção e do grau e tipo de ligação entre as espécies precursoras (determinados pelas fontes de Al_2O_3 e SiO_2 utilizadas).

Este trabalho agrupa os principais artigos na literatura que estudam a mulitização, fazendo uma revisão sobre a cinética da reação, suas principais características, modos de obtenção e influência de agentes mineralizadores e modificadores morfológicos.

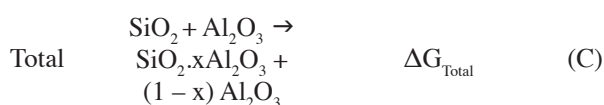
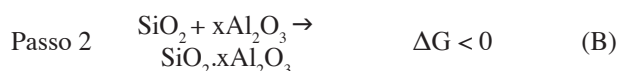
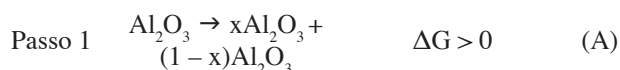
A reação de mulitização

Termodinâmica da reação

A mulitização ocorre pelo mecanismo de nucleação e crescimento. Com o aumento da temperatura, inicia-se a

interdifusão dos íons nas interfaces entre as partículas de alumina e sílica. Majoritariamente os íons provenientes da alumina se difundem para o interior das partículas de sílica, formando um líquido silico-aluminoso [2-4]. Aumentando-se ainda mais a temperatura, a difusão dos íons prossegue e o líquido se enriquece gradativamente em íons alumínio até as quantidades dos íons silício e alumínio atingirem a proporção estequiométrica da fase. Inicia-se assim a nucleação da mulita, seguida pelo seu crescimento que ocorre por difusão e precipitação.

Utilizando-se uma mistura de α -Al₂O₃ e microsilica, com o aumento da temperatura, inicia-se a reação entre os óxidos de forma a reduzir ao máximo a energia total do sistema. As etapas desta reação são apresentadas nas equações abaixo [4].



O passo 1 (Equação A) mostra a reação de dissolução da α -Al₂O₃. Nesta etapa ocorre difusão de íons alumínio da estrutura cristalina do sólido pelo rompimento das ligações da alumina. Embora não seja energeticamente favorável ($\Delta G_A > 0$), tal etapa ocorre se para a reação total (equação C) $\Delta G_{\text{total}} < 0$. O passo 2 (Equação B) mostra a reação de formação do líquido silico-aluminoso, que é obtido devido a ligação Si – O – Al (predominante no líquido) possuir estado energético menor que as ligações Si – O – Si e Al – O – Al, presentes nos sólidos de sílica e alumina isoladamente. Durante esta reação, a estrutura da sílica é destruída pelos íons provenientes da alumina, tornando-se um líquido com composição SiO₂·xAl₂O₃. O valor de x representa a quantidade de íons provenientes da alumina que se difundem para a estrutura da sílica e seu valor está relacionado com o grau de saturação. Ambos os processos, dissolução da α -Al₂O₃ e de difusão dos íons alumínio para a sílica, são fortemente dependentes da temperatura, sendo favorecidos com o aumento da mesma. A reação total (Equação C) somente ocorre se o módulo de ΔG do passo 2 for superior que o do passo 1, prevalecendo o valor negativo do ΔG_{total} . Isso significa que o abaixamento da energia livre gerado pela formação da ligação Si – O – Al no líquido, deve ser maior que o aumento energético resultante da dissolução dos íons da alumina. Entretanto, se o ΔG do passo 1 for igual em módulo ao do passo 2, resultando em um ΔG_{Total} nulo, a reação de formação do composto SiO₂·xAl₂O₃ entra em equilíbrio e para o prosseguimento da reação torna-se necessário um aumento da temperatura. O aumento da temperatura (T), de acordo com a equação termodinâmica

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, diminui o ΔG_{Total} do sistema. Isso ocorre devido à elevação do grau de saturação de íons alumínio no líquido permitindo maiores valores de x no composto, i.e, mais íons provenientes da alumina podem ser incorporados ao líquido até que a saturação do sistema seja novamente atingida e um novo equilíbrio estabelecido. Um posterior aumento da temperatura eleva novamente o grau de saturação e assim sucessivamente. Quando o grau de saturação do líquido atingir o valor onde as quantidades de íons de alumínio e de silício forem próximas a proporção estequiométrica da mulita, ocorre a nucleação da fase. Sendo assim, existe uma temperatura onde o valor de x equivale à composição da mulita [5] e é nessa temperatura que a multização do sistema ocorre com maior intensidade.

Cinética da reação - dissolução versus difusão

A dissolução dos íons da alumina no líquido silicoso e a difusão dos mesmos são as 2 etapas essenciais para que ocorra a multização. Visando estudar detalhadamente estas etapas, partículas de alumina foram recobertas com sílica amorfa variando a espessura da camada de sílica e as amostras foram calcinadas em várias temperaturas (entre 1200 a 1560 °C) por diferentes tempos [6]. Os resultados mostraram que a concentração de íons alumínio na camada silicosa não varia com a espessura da camada, ou seja, não varia com a distância que os íons devem percorrer, mas sim com a temperatura do tratamento térmico, demonstrando que nessa faixa de temperatura (1200 a 1500 °C), a cinética da reação não é determinada pela difusão dos íons provenientes da alumina, mas sim pela dissolução da alumina no líquido, favorecida com o aumento da temperatura. Em contrapartida, foi analisada a interface entre safira (fonte de alumina) e sílica fundida em temperaturas superiores a 1700 °C [1]. O experimento mostrou que a espessura da camada de mulita formada na interface depende do tempo de tratamento térmico, evidenciando que a difusão é o passo controlador da reação de multização em temperaturas superiores a 1600 °C.

Diagrama metaestável para o sistema Al₂O₃ e SiO₂

Um diagrama de fase metaestável foi proposto para o sistema Al₂O₃ e SiO₂ sem a presença da fase mulita e com líquido formado a temperaturas de aproximadamente 1260 °C [2]. Apesar da mulita ser a fase mais estável termodinamicamente, as condições utilizadas no experimento inibiram sua formação (Fig. 1).

Uma mistura de Al₂O₃ e SiO₂ na proporção estequiométrica da mulita foi levada ao estado líquido a temperaturas de aproximadamente 2000 °C e então resfriada lentamente, originando apenas alumina como fase cristalina envolta em um líquido silico-aluminoso. O abaixamento da temperatura do líquido diminui o grau de saturação de íons alumínio na estrutura, levando a supersaturação do líquido que conseqüentemente retira o excesso de íons da sua estrutura nucleando a fase α -alumina, restabelecendo o equilíbrio. Um posterior abaixamento da temperatura

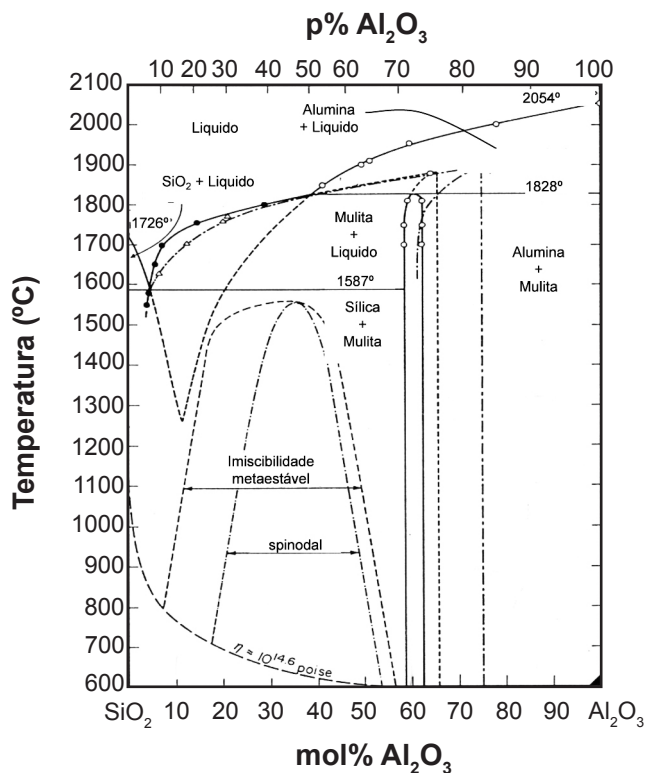


Figura 1: Diagrama metaestável (tracejado) para o sistema Al_2O_3 - SiO_2 sem a presença da fase mulita e com a formação de líquido se iniciando a 1260 °C [2].

[Figure 1: Metastable diagram (dotted lines) for the Al_2O_3 - SiO_2 system without the presence of mullite and with liquid formation beginning at 1260 °C [2].]

novamente supersatura o líquido com íons alumínio e induz a precipitação de alumina levando ao crescimento dos núcleos anteriormente formados. Nesses primeiros estágios não há nucleação de mulita, pois a temperatura é superior a de fusão dessa fase. Se esse resfriamento for lento, o tempo que o líquido permanece em temperaturas acima de 1828 °C (fusão da mulita) e abaixo de 2054 °C (fusão de alumina) será suficiente para que uma grande quantidade de alumina precipite, portanto, ao se atingir temperaturas abaixo da fusão da mulita, o líquido já se encontrará pobre em íons alumínio para que a mulita se forme, além disso, as sementes de alumina precipitadas anteriormente facilitam a formação de maior quantidade de α - Al_2O_3 em detrimento a nucleação de mulita.

Por outro lado, se a taxa de resfriamento for elevada, apenas mulita é formada, pois o tempo em que o líquido silico-aluminoso permanece a temperaturas acima de 1828 °C é muito curto para permitir a nucleação da α - Al_2O_3 . Para taxas de resfriamento moderadas, ocorre a formação de alumina e mulita como fases cristalinas, pois o tempo acima a 1828 °C é suficiente para a difusão e precipitação apenas de uma pequena parcela dos íons alumínio, nucleando pouca quantidade da fase α -alumina. Desta forma, o líquido alcança temperaturas inferiores a da fusão da mulita com uma quantidade de íons alumínio suficiente para a formação desta fase, resultando após o

resfriamento, α - Al_2O_3 e mulita como fases cristalinas. O diagrama proposto por Risbud e Pask [2] só é possível para resfriamentos muito lentos. Os autores comprovaram também o aparecimento de líquido a 1260 °C, efeito este verificado pela diferença de retração obtida ao se queimar corpos a 1200 °C e a 1300 °C. Esse experimento enfatiza a idéia que o líquido se forma a baixas temperaturas como forma mais eficaz de inserir alumina dentro da sílica, condição favorável ao abaixamento energético.

Cristobalização

A cristalização da sílica amorfa é um fenômeno comum ao se tentar obter mulita a partir de fontes de alumina e sílica amorfa. Esse efeito pode ser explicado em termos da cinética da reação. Foi verificado por difração de raios X que a mistura de α - Al_2O_3 e microsílica leva ao aparecimento de picos de cristobalita em amostras aquecidas a temperaturas por volta de 1200 °C devido a cristalização da microsílica, majoritariamente amorfa [6, 7]. Quando o ensaio de DRX é realizado em amostras levadas a temperaturas superiores a 1200 °C, ocorre uma redução na intensidade dos picos de cristobalita e aparecimento de pequenos picos de mulita. Em temperaturas superiores a 1500 °C os picos de cristobalita desaparecem completamente, enquanto os de mulita têm sua intensidade aumentada. Este resultado, associado a reação de mulitização, indica que em temperaturas entre 1200 e 1440 °C a saturação do líquido silico-aluminoso por íons alumínio, condição de equilíbrio do sistema, não é rapidamente alcançada devido à baixa dissolubilidade da alumina, tornando o sistema rico em íons silício em relação à quantidade de equilíbrio. Dessa forma, para se atingir a proporção de saturação dos íons, ocorre a formação de cristobalita, que é nucleada como forma de retirar o excesso de íons silício do líquido a fim de atingir mais rapidamente a proporção de saturação, (condição de equilíbrio do sistema na temperatura). Com a elevação da temperatura para valores superiores a 1440 °C, tanto a solubilização da alumina quanto a concentração de saturação do líquido por íons alumínio aumentam e uma maior quantidade de íons provenientes da alumina é liberada no sistema, permitindo que os íons silício precipitados anteriormente sejam redissolvidos, uma vez que a quantidade de íons alumínio disponível é suficiente para que a proporção estequiométrica da mulita seja atingida. Portanto, a precipitação da mulita ocorre simultaneamente à dissolução da cristobalita no líquido. Foi mostrado que a formação de cristobalita pode ser evitada aumentando-se a taxa de aquecimento [8]. Neste caso, temperaturas elevadas, são atingidas mais rapidamente, evitando a precipitação de cristobalita. Os autores utilizaram curvas “TTT (Tempo-Temperatura-Transformação) para evitar a formação da cristobalita, evidenciando que para taxas de aquecimento altas não ocorre a precipitação dessa fase. Portanto, a cristobalização é um método termodinâmico de se antecipar a saturação do líquido em íons alumínio e consequentemente a formação de mulita. Essa reação faz com que as quantidades de íons silício e alumínio no líquido atinjam a proporção

estequiométrica da mulita mais rapidamente por meio da redução do excesso de íons silício que precipita na forma de cristobalita.

O estudo do diagrama metaestável de Aksay e Pask [1], dos trabalhos de Lui e Thomas [8], Geroto [7] e outros [6, 4, 9, 10], levam a crer que um aquecimento rápido até temperaturas de 1500 a 1600 °C favorece a mulitização, pois em temperaturas inferiores a esta tanto a dissolução da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ quanto a saturação do líquido não são suficientes para que a quantidade de íons alumínio atinja a proporção estequiométrica da mulita. Portanto, para baixas temperaturas, a formação de mulita só acontece em pequenas quantidades e com a formação de cristobalita. Os resultados desses trabalhos comprovam que a mulitização em larga escala geralmente ocorre em temperaturas superiores a 1450 °C.

Síntese de mulita e suas fontes precursoras

Dois métodos são usualmente empregados para aumentar a quantidade final de mulita: aumento da temperatura do tratamento térmico ou redução da temperatura de início da reação de mulitização, sendo o último economicamente mais viável e de grande interesse para a indústria de refratários. Baseando-se no mecanismo de mulitização apresentado, a redução da temperatura de início da reação pode ser obtida por três formas distintas, diferenciando-se principalmente pela etapa da reação na qual interfere (Equações A-C): a) utilização de matérias-primas mais reativas, b) utilização de fontes silico-aluminosas que possuam íons silício e alumínio em contato em nível molecular, c) adição de agentes mineralizadores da fase. Além disso, melhores resultados podem ser obtidos empregando-se mais de um método simultaneamente. a) Mulita a partir de matérias-primas mais reativas: a presença de aluminas mais reativas favorece a etapa de dissolução (Equação A), não necessitando temperaturas tão elevadas quanto para aluminas menos reativas para que quantidades suficientes de íons alumínio sejam dissolvidas no líquido. Portanto, uma maneira de se reduzir à temperatura de aparecimento da mulita pode ser utilizando-se fontes de alumina onde a energia necessária para a quebra da estrutura liberando íons ao líquido seja menor; b) Mulita a partir de fontes silico-aluminosas: materiais onde as espécies envolvidas (Si, O e Al) encontram-se em contato íntimo facilitam a obtenção de mulita, pois neste caso, não há necessidade de dissolver a alumina (Equação A) que é a etapa determinante do processo em temperaturas comumente utilizadas em refratários. Além disso, apenas uma difusão de curto alcance é necessária, facilitando a formação do composto (Equação B); c) Adição de agentes mineralizadores: a diminuição da temperatura de início da reação é reduzida devido à eliminação da etapa de nucleação da mulita. Assim que os íons alumínio são dissolvidos no líquido, os mesmos podem precipitar nas sementes de mulita previamente formadas sem a necessidade da saturação do líquido por esses íons (Equação B), permitindo o crescimento dos grãos de mulita a baixas temperaturas.

A literatura apresenta diversos métodos de obtenção de

mulita que utilizam um ou mais dos mecanismos descritos:

Sinter de mulita

Caulinita, pirofilita, silimanita, cianita e andalusita são bem conhecidas como precursores na obtenção de mulita. Nesses materiais os óxidos se encontram atômica e dispersos e ligações do tipo Al – O – Si são freqüentes. [7, 11, 12]. O composto mais utilizado para aplicações cerâmicas é o caulim, um argilomineral que possui Al e Si incorporados em escala atômica. A relação em peso entre as espécies varia, sendo próximo a 50% de cada, havendo sempre excesso de sílica em relação à proporção estequiométrica da mulita. Portanto, o uso de caulim juntamente com alumina pode ser uma boa alternativa para obtenção de mulita *in situ*. Ao se aquecer o caulim a 550 °C uma mudança estrutural ocorre devido à perda da água quimicamente ligada, levando a uma reorganização das camadas octaédricas para tetraédricas formando o composto conhecido por metacaulim. Essa reestruturação é muito lenta e aproximadamente 20% em volume da nova fase consiste de vacâncias [7, 11]. Essas vacâncias são responsáveis pela alta sinterabilidade desse material que conseqüentemente gera alta retração ao ser aquecido a temperaturas mais altas. Esse efeito foi evidenciado ao utilizar caulim na matriz de concretos refratários [7]. O valor de módulo de ruptura a quente (MRQ) das amostras foi muito baixo, mesmo com o aparecimento da fase mulita. Foi mostrado que durante a sinterização há um acentuado trincamento da matriz devido à retração diferenciada do metacaulim. (Fig. 2). Apesar dos problemas de retração, a mulitização do metacaulim ocorre em temperaturas mais baixas que a dos óxidos puros e leva a formação de grãos aciculares devido à presença de impurezas

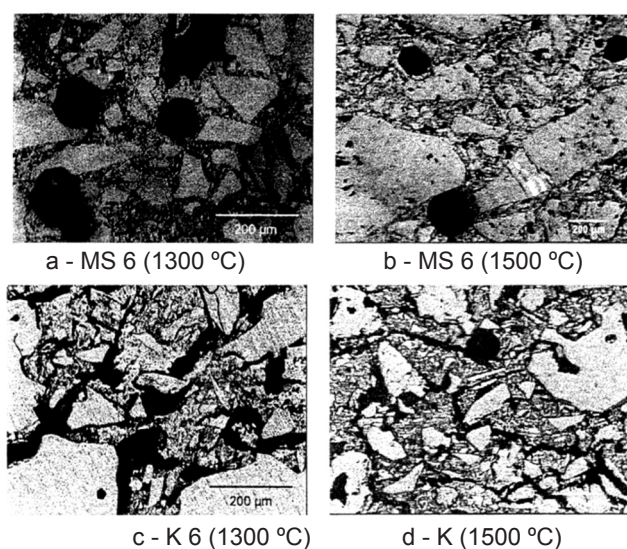


Figura 2: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura [7]; a) e b) concreto com microssilica e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ c) e d) concretos com caulim e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. [Figure 2: SEM micrographs [7]; a) and b) castables containing microsilica and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ c) and d) Castables containing kaolin and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.]

dissolvidas na estrutura, que induz o crescimento do grão em planos preferenciais. Nesses materiais, a mulitização ocorre por dois mecanismos: mulitização primária e secundária.

Na mulitização primária, a mulita se forma em temperaturas em torno 960 °C [4, 6, 7]. Essa primeira reação se dá devido à transformação de uma fase com estrutura similar ao espinélio em mulita. Nas regiões onde há presença de espinélio, tem-se a estrutura Al – O – Si em proporção próxima à estequiométrica da mulita. Neste caso, com o aumento da temperatura, há uma reestruturação rápida dos íons por difusão de curto alcance e a nucleação ocorre. Como consequência, o metacaulim torna-se rico em sílica, já que a reação consome mais os íons de alumínio que os de silício.

A mulitização secundária se dá pela reação da sílica restante do metacaulim com a alumina proveniente da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Foi observado por análises de DRX que para composições contendo caulim e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ são detectados pequenos picos de mulita quando a temperatura de 1200 °C foi utilizada (devido à mulitização primária), um pequeno aumento dos picos foi observado quando a temperatura foi elevada a 1300 °C e para temperatura de 1400 °C verificou-se grande aumento dos picos de mulita e grande redução nos de alumina [7, 8].

Difratogramas de raios X para misturas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e microssílica mostraram início mulitização somente a 1400 °C, enquanto que para composições com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e metacaulim a mulitização já se encontrava bem pronunciada a essa temperatura [7]. A quantidade de mulita final em composições de caulim sem a presença de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi menor que composições com os dois componentes [8]. O uso de outros argilominerais como pirofilita, silimanita, cianita e andalusita também é possível. Os mecanismos diferem um pouco, mas sempre há a transformação estrutural de uma fase alumino-silicosa para a mulita.

Mulita fundida

Esse método propicia a obtenção de mulita de alta pureza e alta densidade. O processo consiste em se fundir fontes de alta pureza de Al_2O_3 e SiO_2 e resfria-las obtendo-se mulita. A microestrutura depende da taxa de resfriamento utilizada e da relação em peso $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Grãos aciculares são obtidos para o valor da relação entre 2,2 e 2,7; sendo que abaixo de 2,2 não ocorre a formação de mulita e acima de 2,7 há a formação de grãos arredondados. Para a relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ superior a 3,3 ocorre a precipitação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ juntamente com a mulita [4, 13].

Mulita obtida por meios químicos

Existem diversos métodos de obter mulita quimicamente. Todos eles consistem em se colocar íons alumínio e silício em contato íntimo, de preferência com a estrutura Al – O – Si já formada. Para isso, utilizam-se reações químicas entre diversos tipos de compostos. Entre os principais métodos químicos estão: sol gel; precipitação; hidrólise e spray pirólise.

Sol gel: O método sol gel consiste na mistura de partículas coloidais de alumina e sílica visando o contato em nível nanométrico das espécies. O mecanismo de mulitização para partículas coloidais não difere do proposto para mistura de partículas micro. Entretanto, diversos fatores levam a pensar que uma mistura coloidal facilitaria a reação. Primeiramente, compostos nanométricos são mais reativos facilitando a dissolução das partículas de alumina que ocorre na interface entre as partículas de sílica e alumina. O aumento da área superficial acelera a reação [14-17]. Outro fator relevante é que a quantidade estequiométrica para mulitização de íons alumínio e silício em grãos pequenos pode ser alcançada com a dissolução de menores quantidades de alumina [6, 9]. O terceiro aspecto é que em partículas pequenas os íons não precisam difundir grandes distâncias. É proposta a utilização de alumina coloidal juntamente com sílica coloidal [4]. Sols de alumina possuem boa estabilidade por praticamente toda a faixa de pH, exceto para valores muito baixos. A mistura desses sols em pHs entre 5 e 7 levaria a gelificação formando aglomerados entre essas partículas. Nessa faixa de pH, as partículas de Al_2O_3 possuem cargas superficiais positivas, enquanto as partículas de SiO_2 possuem cargas negativas. A mistura de ambas leva à formação de aglomerados de partículas com um íntimo contato entre a sílica e a alumina. O controle do pH nesse caso é de extrema importância sendo posteriormente necessária a secagem dos precipitados obtidos. Ao se aquecer o precipitado, obtém-se mulita a temperaturas mais baixas que as comumente encontradas para a mistura mecânica dos óxidos. Foi comparada a obtenção de mulita por meio da caulinita, caulinita com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e boemita com sílica coloidal [11]. O composto coloidal gerou mulita a temperatura mais baixa entre os três (1300 °C). Entretanto, os grãos eram pequenos e arredondados. Foi obtida mulitização a 960 °C com a mistura de sílica coloidal com uma suspensão de alumina coloidal sintetizada em laboratório [18]. Outros autores [11, 20-22] utilizando suspensões alumino-silicosas obtiveram mulita em temperaturas entre 1000 e 1200 °C. Em contrapartida, foi comparada a mulitização de concretos com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e microssílica com a de concretos contendo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, microssílica e nano pó de sílica, nas mesmas proporções [7]. O resultado mostrou que a mulitização no primeiro caso foi superior. Aparentemente, a porção de sílica proveniente das partículas nano não reagiram eficientemente para aumentar a quantidade de mulita. Entretanto, como a sílica utilizada era em pó e não em solução, o alto grau de aglomeração e contato não íntimo entre os óxidos gerou tal resultado.

Precipitação: A precipitação de mulita a partir de uma solução contendo os íons alumínio e silício dissolvidos (geralmente em solvente orgânico) utilizando um agente precipitante é conhecido como obtenção por precipitação. Os principais precursores são nitretos, sulfatos, cloratos e alcóxidos de alumínio [18, 19]. Os precursores de silício são geralmente alcóxidos de silício. Amônia e uréia são geralmente utilizadas como agentes precipitantes. Os sólidos formados mulitizam a temperaturas baixas 910-1200 °C [4]. Entretanto, o controle da composição do precipitado é difícil

devido à diferença de solubilidade entre os cátions alumínio e silício e da possível presença de impurezas no precipitado proveniente dos ânions dos sais utilizados.

Hidrólise: Este método consiste em utilizar alcóxidos e outras substâncias contendo sílica e alumina que formem hidróxidos em solução. Esses hidróxidos são então copolimerizados gerando cadeias com a estrutura Si – O – Al. Após a polimerização, obtém-se um sólido que multitiza a baixas temperaturas [4, 23]. Várias são as limitações desse método, sendo a mais importante o fato do $\text{Si}(\text{OH})_4$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$ polimerizarem a taxas diferentes, o que dificulta a obtenção do copolímero. Importante ressaltar que a polimerização do $\text{Si}(\text{OH})_4$, gerando SiO_4^{4-} , (mecanismo de crescimento de partículas coloidais e de geração da estrutura ramificada durante a gelificação da sílica coloidal) [15] impede a multitização, pois a estrutura monomérica compartilha apenas os cantos com o AlO_4^{5-} , dificultando a interdifusão e a multitização.

Outros métodos

Muitos outros métodos de obtenção de precursores de mulita podem ser encontrados [4, 21, 24-28]. O método mais utilizado é a obtenção de sinter de mulita via caulinita por ser um processo barato e onde as variáveis são mais facilmente controladas. Importante ressaltar que a multitização a temperaturas mais baixas por volta de 1000 °C, oriunda da difusão de curto alcance, forma fases conhecidas como mulitas de transição ou mulita tetragonal, ou ainda pseudo-mulita, sendo essa mais rica em alumina que a convencional [4]. Entretanto, com o aumento da temperatura essa fase muda para a composição estequiométrica.

Efeito das impurezas

Os resultados experimentais encontrados na literatura sobre impurezas em sistemas contendo diferentes fontes de Al_2O_3 e SiO_2 não são claros e muitas vezes são contraditórios. Entretanto, alguns efeitos em comum são observados. A presença de impurezas de um modo geral reduz a temperatura de formação do líquido silicoso metaestável e diminui sua viscosidade favorecendo a multitização. A quantidade e o tipo de impurezas influenciam no formato dos cristais de mulita obtidos. Esse efeito foi estudado comparando cristais provenientes do caulim, que contém impurezas em sua estrutura, e cristais provenientes de fontes puras dos óxidos, onde se adicionou vários níveis de impurezas [29]. Os resultados mostraram que as impurezas, quando em solução na estrutura cristalina da mulita, abaixam a energia de superfície em algumas direções do cristal, levando a um crescimento preferencial nas outras direções, resultando na formação de grãos alongados. Portanto, quanto maior a solubilidade da impureza na mulita, mais acicular será o formato do cristal. Por outro lado, impurezas pouco solúveis na fase cristalina permanecem em solução no líquido silicoso, diminuindo sua viscosidade e acelerando a difusão das moléculas. Isso facilita o crescimento dos cristais

resultando em grãos grandes e arredondados. O formato acicular dos cristais precipitados a partir do metacaulim e de outras argilas precursoras da mulita é principalmente devido à presença de impurezas dentro da estrutura. Caulins usualmente contêm óxido de ferro, que são bastante solúveis na mulita. Além disso, o óxido encontra-se atômica e ligada aos íons alumínio e silício, sem a necessidade de difusão para que a impureza permeie a estrutura [11, 29]. A Fig. 3 mostra as morfologias de grãos de mulita provenientes de (a) fontes puras, (b) caulim e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e (c) unicamente caulim. No sistema contendo unicamente caulim, verificou-se a formação de grãos alongados (Fig. 3c). Na composição de caulim e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, primeiramente ocorreu a multitização primária (proveniente da argila) gerando pequenos grãos aciculares. Posteriormente detectou-se a multitização secundária (a partir da reação da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com a sílica remanescente do caulim), levando ao crescimento dos cristais anteriormente formados que mantiveram a forma acicular, entretanto de forma menos acentuada (Fig. 3b). Na Fig. 3a os grãos se apresentam arredondados pela ausência de impurezas no sistema. No trabalho de Johnson e Pask [29] um formato de grão acicular similar aos obtidos por composições contendo caulim só foi conseguido em composições de óxidos puros ao se inserir grande quantidade de óxido de ferro na mistura. A quantidade teve que ser elevada (5,7% p.), superior a encontrada usualmente na argila. Apesar do formato alongado obtido com a adição das impurezas, a grande quantidade de óxido de ferro presente compromete a refratariedade. Alcalis como sódio e potássio, possuem solubilidade relativamente baixa na mulita, permanecendo no líquido silicoso abaixando a temperatura de aparecimento do mesmo e resultando em grãos pequenos e arredondados [30]. Já o óxido de cálcio que também é pouco solúvel na mulita, gera grãos arredondados, porém maiores [10, 12]. O óxido de titânio possui efeito similar

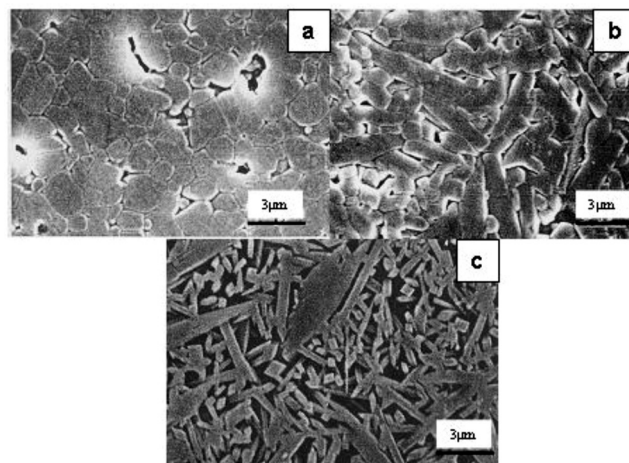


Figura 3: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura [11] comparando o formato de grãos de composições formadas por a) fontes puras b) caulim com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ c) caulim. [Figure 3: SEM micrographs [11] comparing the grain morphology for the compositions generated with: a) pure sources b) kaolin with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ c) kaolin.]

ao óxido de cálcio, entretanto é menos pronunciado, pois sua solubilidade na mulita é levemente superior [10, 31]. A presença de MgO no sistema $Al_2O_3 - SiO_2$ não abaixa a temperatura de aparecimento do líquido, mas aumenta sua quantidade para temperaturas mais altas [32]. Foi mostrado que a presença de KCO_3 inibe a formação de cristobalita, possivelmente por dificultar a difusão da sílica no líquido [12]. O trabalho adicionalmente reforça a influência do cálcio. A presença de $CaCO_3$ gerou estrutura com grãos maiores e arredondados, enquanto que o K_2CO_3 resultou grãos menores e mais aciculares.

Conclui-se com isso que a presença de impurezas apesar de antecipar a formação da mulita, e em alguns casos aumentar a acicularidade dos grãos, aumenta a quantidade de líquido formado e diminui a viscosidade do mesmo para uma mesma temperatura, prejudicando as propriedades a quente e o desempenho do material.

CONCLUSÕES

A mulita é uma fase cristalina alumino-silicosa que possui propriedades de interesse para a indústria cerâmica em especial para aplicações a altas temperaturas. Sua inclusão em produtos refratários pode ser feita pela adição do pó pré-formado ou pode ser obtida in-situ, sendo esta última de maior interesse para a indústria. Segundo a literatura, a fase é formada a partir da interdifusão dos íons alumínio e silício. Dois fatores controlam a reação: a dissolução e a difusão dos íons na estrutura. Em temperaturas mais baixas a dissolução de íons alumínio no líquido é o passo controlador; sendo que em temperaturas mais elevadas a difusibilidade das espécies dissolvidas controla a reação. Processos convencionais utilizam temperaturas mais baixas (< 1600 °C), portanto a solubilidade da alumina é o fator controlador na maioria dos casos. Durante a reação ocorre a formação de um líquido metaestável silico-aluminoso que se enriquece gradativamente em íons alumínio conforme a temperatura é elevada, até que a proporção estequiométrica da mulita seja atingida, a nucleação se inicie e os grãos cresçam. Ao final do processo um sólido contendo mulita e fase vítrea residual é obtida, sendo que a quantidade de líquido residual depende da temperatura de tratamento térmico, da reatividade dos agentes precursores e da proporção de sílica e alumina utilizadas. Grande parte dos trabalhos encontrados na literatura sobre mulita avalia a obtenção de materiais precursores e processos que propiciem mullitização em temperaturas cada vez mais baixas, reduzindo assim o custo de produção e facilitando sua aplicação. Para isso a literatura sugere o uso de fontes precursoras de alta reatividade e que possuam os íons alumínio e silício ligados atômica e molecularmente, neste caso, o líquido se forma a temperaturas baixas permitindo o contato dos íons em escala atômica e a formação de mulita pode ser antecipada. A refratariedade e a microestrutura do sólido formado são afetadas pela presença de impurezas. Essas aumentam a acicularidade dos grãos, aumentando as propriedades mecânicas, porém reduzindo a refratariedade

por reduzir a viscosidade e aumentar a quantidade de líquido residual formado pela reação. Dessa forma muitas são as formas de se obter mulita cada uma apresentando vantagens e desvantagens. O método mais adequado será o que melhor se adaptar as propriedades almejadas no produto final, considerando as solicitações durante o uso, a temperatura de aplicação, severidade química do ambiente, entre outros, aliado ao menor custo de produção.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio e à pesquisadora Léa Amaral pela colaboração.

REFERÊNCIAS

- [1] I. A. Aksay, J. A. Pask, *Stable and Metastable Equilibria in the System $SiO_2-Al_2O_3$* , J. Am. Ceram. Soc. **58**, 11-12 (1975) 507-512.
- [2] S. H. Risbud, J. A. Pask, *$SiO_2-Al_2O_3$, Metastable Phase Equilibrium Diagram without Mullite*, J. Mater. Sci. **13** (1978) 2449-2454.
- [3] Y. Sung, *Determination of Interdiffusion Coefficient of Mullite Formation Reaction via Kinetics Analysis*, J. Mater. Sci. Lett. **20** (2001) 1433-1434.
- [4] M. Schneider, K. Okada, J. A. Pask, *Mullite and Mullite Ceramics*, John Wiley & Sons, Nova York, EUA (1994) 83-145.
- [5] S. Aramaki, R. Roy, *Revised Phase Diagram for the System $Al_2O_3 - SiO_2$* , J. Am. Ceram. Soc. **45** (1962) 229-242.
- [6] M. D. Sacks, K. Wang, G. W. Scheiffele, N. Bozkut, *Effect of Composition on Mullitization Behaviour of α -Alumina/Silica Microcomposite Powders*, J. Am. Ceram. Soc. **80**, 3 (1997) 663-672.
- [7] M. V. Gerotto, *Concretos Refratários Aluminosos com Matrizes Múltiplas pela Adição de Microsílica Caulim ou Metacaulim*, Diss. Mestrado, S. Carlos, EdUFSCAR (2000).
- [8] K. C. Liu, G. Thomas, *Time - Temperature - Transformation Curves for Kaolinite α -Alumina*, J. Am. Ceram. Soc. **77**, 6 (1994) 1545-1552.
- [9] M. D. Sacks, N. Bozkurt, G. W. Scheiffele, *Fabrication of Mullite and Mullite - Matrix Composition by Transient Viscous Sintering of Composite Powders*, J. Am. Ceram. Soc. **74**, 10 (1991) 2428-2437.
- [10] C. Baudín, M. P. Villar, *Influence of Thermal Aging on Microstructural Development of Mullite Containing Alkalis*, J. Am. Ceram. Soc. **81**, 110 (1998) 2741-2745.
- [11] H. R. Rezaie, W. M. Rainforth, W. E. Lee, *Mullite Evolution in Ceramics Derived from Kaolinite, Kaolinite with Added α -Alumina, and Sol - Gel Precursor*, Brit. Ceram. Trans. **96**, 5 (1997) 181-187.
- [12] A. Yamuna, S. Devanarayanan, M. Lalithambika, *Phase-Pure Mullite from Kaolinite*, J. Am. Ceram. Soc. **85**, 6 (2002) 1409-1413.
- [13] B. B. Ghate, D. P. H. Hasselman, R. M. Spriggs, *Synthesis and Characterization of High Purity, Fine Grained Mullite*, Am. Ceram. Soc. Bull. **52**, 9 (1973) 670-672.

- [14] M. R. Ismael, *Sílica Coloidal como Agente Ligante Para Concretos Refratários*, Diss. Mestrado, S. Carlos, EdUFSCAR (2006).
- [15] K. R. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley and Sons, Nova York, EUA (1979) 166-304.
- [16] *Silica Sols from Bayer*, Catalogo Técnico Levasil.
- [17] Bindizil, *Dispersão de sílica coloidal*, Catalogo Técnico Eka.
- [18] A. K. Bhattacharya, A. Hartridge, K. K. Mallick, *Inorganic Aluminium Precursors in The Synthesis of Mullite – an Investigation*, J. Mater. Sci. **31** (1996) 5551-5554.
- [19] Y. M. M. Al – Jarsha, K. D. Biddle, A. K. Das, *Mullite Formation from Ethyl Silicate and Aluminium Chloride*, J. Mater. Sci. **20** (1985) 507-512.
- [20] T. D. Mcgee, C. D. Wirkus, *Mullitization of Alumino-Silicate Gels*, Am. Ceram. Soc. Bull. **51**, 7 (1972) 577-581.
- [21] J. A. Pask, X. W. Zhang, A. P. Tomasia, *Effect of Sol-Gel Mixing on Mullite Microstructure and Phase Equilibria in the α - Al_2O_3 - SiO_2 System*, J. Am. Ceram. Soc. **70**, 10 (1997) 704-707.
- [22] K. Okada, Y. Hoshi, N. Otsuka, *Formation Reaction of Mullite from SiO_2 - Al_2O_3 Xerogels*, J. Mater. Sci. Lett. **5** (1986) 1315-1318.
- [23] R. Kondo, S. Ohsawa, *Reactivities of Various Silicates with Calcium Hydroxide and Water*, J. Am. Ceram. Soc. **62**, 9-10 (1979) 447-449.
- [24] K. Takigawa, K. Nonaka, K. Okada, N. Otsuka, *Precipitation of PLZT Fine Powders by the Spray Pyrolysis Method*, Trans. Brit. Ceram. Soc. **89** (1990) 82-86.
- [25] S. Kanzaki, H. Tabata, T. Kumazawa, S. Ohta, *Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite*, J. Am. Ceram. Soc. **68** (1985) C6-C7.
- [26] S. Hori, R. Kurita, *Characterization and Sintering of Al_2O_3 - SiO_2 Powders Formed by Chemical Vapor Deposition*, Ceram. Trans. **6** (1990) 311-322.
- [27] S. L. Chung, Y. C. Sheu, M. S. Tsay, *Formation of SiO_2 , Al_2O_3 and $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ Particles in a Counter Flow Diffusion Flame*, J. Am. Ceram. Soc. **75** (1992) 117-123.
- [28] M. G. M. U. Ismail, Z. Nakai, K. Minegishi, S. Somiya, *Synthesis of Mullite Powders and its Characteristics*, Int. J. High Technol. Ceram. **3** (1986) 123-134.
- [29] S. M. Johnson, J. A. Pask, *Role of Impurities on Formation of Mullite from Kaolinite and Al_2O_3 - SiO_2 Mixtures*, Am. Ceram. Soc. Bull. **61**, 8 (1982) 838-842.
- [30] J. F. Schairer, N. L. Bowen, *The System K_2O - Al_2O_3 - SiO_2* , Am. J. Sci. **253** (1955) 681-746.
- [31] J. S. Moya, C. Baudin, *Influence of Titanium Dioxide on the Sintering and Microstructural Evolution of Mullite*, J. Am. Ceram. Soc. **67**, 7 (1984) C134-C136
- [32] G. A. Rankin, H. E. Merwin, *The Ternary System MgO - Al_2O_3 - SiO_2* , Am. J. Sci. (4th Ser.) **45** (1918) 301-325.
- [33] *Microsilica in Refractory Castables*, Catalogo Técnico Elkem.
- [34] N. Zhou, S. Hu, S. Zhang, *Advances in Modern Refractory Castable*, China's Refract. **13**, 2 (2004) 3-12. (Rec. 17/05/2008, Ac. 30/01/2009)