## REFRATÁRIOS À BASE DE CORDIERITA E SUAS APLICAÇÕES

\* Luiz Francisco Paim Campos

#### SUMMARY

The purpose of this paper is to describe cordierite base refractories to those who are not familiar with this product, mainly people who works in the steel and foundry industry.

The characteristics that make this products useful for kiln furnitures are presented. The principles of cordierite manufacturing and the main properties of cordierite bodies are also described.

<sup>\*</sup> Engenheiro Metalurgista graduado pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Gerente de Desenvol vimento da Divisão de Refratários da Ferro Enamel do Brasil Indústria e Comércio Ltda.

## 1. INTRODUÇÃO

O objetivo do trabalho é aumentar a familiaridade dos usuários de refratários e em particular, dos que têm sua atividade ligada à indústria de siderurgia e fundição, com as características e empre gos dos refratários à base de cordierita. Estes produtos, atualmente, não são consumidos em quantidades representativas por estes expressivos segmentos da indústria brasileira.

Com este intuito, descrevemos o processo de formação dos produtos de cordierita, as propriedades fundamentais determinantes do seu emprego de maneira geral, bem como, alguns exemplos de aplicações consagrados e adaptações bem sucedidas.

## 2. CONSIDERAÇÕES HISTÓRICAS

Tradicionalmente, os refratários à base de cordierita têm sido utilizados como suportes na queima de produtos cerâmicos, tais como: pisos, azulejos, peças artísticas, isoladores elétricos, louças sanitárias, louças de mesa, rebolos e corantes entre outros. O produto apresenta características desejáveis para as operações nas faixas de temperaturas dos tratamentos correspondentes, ou seja, 'nas operações até 12509 C.

Comparativamente com materiais sucedâneos, as principais características são:

- Baixo custo;
- Boa resistência ao choque térmico;
- Boa resistência a tensões térmicas;
- Boa resistência mecânica a altas temperaturas;
- Bom acabamento superficial;
- Baixa reatividade química;
- Boa resistência mecânica a frio;
- Boa resistência à abrasão.

Na produção dos artigos cerâmicos citados, estas propriedades '
propiciam o manuseio para carregamentos e descarregamentos, um bom
desempenho a altas temperaturas sob carga, sem reagir com os materiais que sustenta e, principalmente, um grande número de reciclagens.

Com a evolução para técnicas de ciclos de queima mais rápidos, a cordierita tem se destacado como o material mais competitivo para atender os requisitos técnicos exigidos, a custos comparatíveis.

Em passado recente, o Brasil importava uma boa parte da cordierita que consumia. Atualmente, é perfeitamente auto suficiente, ' tendo mesmo exportado quantidades razoáveis para outros países, ' principalmente da América Latina.

## 3. A OBTENÇÃO DA CORDIERITA

A ocorrência natural de cordierita é rara, não se tendo noticias de jazimentos que possibilitem explorações econômicas. Desta forma, o produto normalmente usado é sintetizado a partir de matérias primas abundantes, tais como:

-	Argilas caulinīticas	A1203	2 SiO <sub>2</sub>	2 H <sub>2</sub> O
-	Talcos	3 MgO	4 SiO2	H <sub>2</sub> O
-	Chamotes sílico-aluminosos	A1203	2 SiO <sub>2</sub>	
-	Aluminas	A1203		
-	Mulitas	3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 SiO <sub>2</sub>	
-	Serpentinas	3 MgO	2 SiO <sub>2</sub>	2 H <sub>2</sub> O
-	Outros minerais			

A cordierita, como uma fase cristalina do sistema  $\rm SiO_2$ -Al $_2$ O $_3$ -MgO, tem a fórmula elementar teórica em termos de óxidos: 2 MgO . 2 Al $_2$ O $_3$  . 5 SiO $_2$ . Isto corresponde a uma participação em peso de 14% MgO , 35% Al $_2$ O $_3$  , e 51% SiO $_2$ .

A reação de sintetização característica é representada pela que ocorre entre a argila caulinítica e o talco, que simplificadamente pode ser considerada:

6 
$$(Al_2O_3 \cdot 2 sio_2 \cdot H_2O) + 2(3MgO \cdot 4 sio_2 \cdot H_2O)$$
  
3  $(2 MgO \cdot 2 Al_2O_3 \cdot 5 sio_2) + 5 sio_2 + 8 H_2O.$ 

A sílica, em qualquer quantidade apreciável, é indesejável, pois, suas inversões cristalinas são deletérias para a resistência mecânica e ao choque térmico. Desta forma, é necessário adicionar outros compostos para complementar as fontes de magnésio e alumínio, visan do menor presença de sílica e um produto final convenientemente ba-

lanceado. Neste sentido, são usadas as demais matérias primas citadas.

A temperatura de queima normalmente varia dentro de uma faixa entre 1200 e 1350 QC, dependendo, fundamentalmente, da reatividade das matérias primas empregadas e da proporção de transformação pretendida. A formação de cordierita torna-se representativa somente quando a temperatura ultrapassa 1200 QC, não sendo conveniente exceder 1350 QC para evitar a demasiada formação de fases vitreas.

Supõe-se que no aquecimento da peça crua, mesmo a temperaturas abaixo de 1200 °C, haja a formação de alguma quantidade de vidro, pela presença de pequenas quantidades de elementos flutuantes sem pre presentes nas matérias primas usadas, que corresponde a um aumento de resistência mecânica nesta faixa de temperatura.

A partir de 1200 QC, a cordierita se desenvolve rapidamente, presumidamente por dissolução de argila e talco na fase vítrea e posterior cristalização. Nesta reação, parece que o vidro inicial mente formado concentra-se em determinadas regiões, provocando for tes ligações cerâmicas entre os agregados não vitrificados. A medida que a solubilização e a recristalização prosseguem, a fase vítrea se disperse, diminuindo sua presença nos contatos entre os agregados não vitrificados. Desta forma, a resistência mecânica diminui, conforme a queima e a cordierita se desenvolvem.

Nos produtos de cordierita normalmente comercializados, é feita a adição de chamotes sílico-aluminosos, grãos de mulita ou alumina, para aumentar ainda mais a resistência natural do choque térmico da cordierita e a resistência ã compressão. Desta forma, o produto final, na verdade, apresenta um esqueleto de cordierita preenchido por agregados diversos.

O aumento da resistência ao choque térmico é conseguido através da formação de microtrincas na matriz de cordierita finamente cristalizada, pela maior expansão térmica dos agregados. Estas microtrincas diminuem o módulo de elasticidade do material, permitindo ao refratário quando tensionado termicamente, deformar sem ruptura.

Neste processo, o modulo de ruptura também sofre uma redução. Entretanto, este fator é compensado pelo aumento de resistência à compressão a quente, proveniente da adição dos agregados.

A adição de agregados com maior índice de expansão à matriz de cordierita pouco aumenta o índice de expansão térmica do material. Isto porque, sendo a cordierita a fase contínua, os grãos desagre gados, no resfriamento, contraem mais que a cordierita e se desta cam da matriz. A temperatura ambiente, os grãos de agregados per manecem, por assim dizer, em cavidades, nas quais podem expandir no aquecimento.

As peças à base de cordierita são normalmente obtidas por colagem. Este processo propicia melhor homogeneização de matéria prima e consequentemente maior facilidade na obtenção do produto final, apresentando a vantagem acessória de possibilitar a confecção das formas mais complexas.

## 4. PROPRIEDADES DOS PRODUTOS DE CORDIERITA

## A. Dilatação Térmica Linear:

Esta é a propriedade normalmente mais destacada nos produtos de cordierita, pois, estes apresentam valores menores que outros materiais com os quais competem, conforme mostra o quadro abaixo:

Dilatação Térmica Linear Média de Alguns Produtos

	Coeficiente de Dilatação Linear Médio cm/cm/9C	Faixa de Vari <u>a</u> ção da Temper <u>a</u> tura 9C.
Cordierita (2MgO.2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5SiO <sub>2</sub> )	2,0. 10 <sup>-6</sup>	201000
Peças de Cordierita	$2,3. 10^{-6}$	201000
Corindon (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	$9,0. 10^{-6}$	201000
Periclásio (MgO)	$14,0.\ 10^{-6}$	201000
Quartzo (SiO <sub>2</sub> )	$17,0. 10^{-6}$	20 400
Espinélio (MgO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	$9,0. 10^{-6}$	201000
Zirconita (ZrO2.SiO2)	$4,0. 10^{-6}$	201000
Sílica fundida	$0,6. 10^{-6}$	
Tijolos "High duty"	$5,4  ext{ } 10^{-6}$	201300
Tijolos de mulita ligada	$4,5. 10^{-6}$	2001600
Tijolos de mulita eletrofundid	a 6,0. 10 <sup>-6</sup>	20 900
Tijolos de carbeto de silício	$4,5. 10^{-6}$	201000
Tijolos cromita	$10,4. \ 10^{-6}$	201540
Tijolos de magnesita	$14,7. \ 10^{-6}$	201700
Tijolos de Fosterita	12,5. 10 <sup>-6</sup>	201500

A baixa dilatação térmica linear apresentada pelos corpos de cordierita provém da expansão térmica anisotrópica do cristal des te mineral, que é positiva em uma direção cristalográfica e negativa na outra. O resultado em um corpo constituído por cristais distribuídos aleatoriamente, é a baixa expansão térmica do conjunto.

## B. Resistência ao Choque Térmico :

A grande resistência ao choque térmico dos corpos de cordierita é função da baixa expansão térmica e do mecanismo de atuação dos agregados de chamote ou outros.

Na tabela abaixo, podemos verificar dados comparativos de resistência ao choque térmico:

Valores Relativos de Resistência ao Choque Térmico

(SiC = Indice 100)				
Tijolos SiC	100			
Corpos de Cordierita	150			
Tijolos alta alumina	90			
Tijolos de Magnesita	40			
Tijolos Mulita ligada	90			
Tijolos "High duty"	70			

## C. Tensão de Ruptura a Flexão à Temperatura Ambiente

A resistência mecânica dos corpos de cordierita pode variar em ampla faixa conforme as matérias primas, tempos e temperaturas de queima.

De maneira geral, situa-se na faixa de 50 a 300 kg/cm<sup>2</sup>, havendo registros de valores maiores, mas sendo estes apresentados, dados práticos gerais dos produtos que estão sendo fabricados no Brasil.

## D. Porosidade Aparente:

Da mesma forma, a porosidade aparente varia normalmente desde 15 até 25%, dependendo das variáveis de fabricação.

## E. Densidade Aparente:

Varia normalmente desde 1,8 g/cm<sup>3</sup> até 2,3 g/cm<sup>3</sup>.

## F. Escoamento sob Carga.

Testes realizados no IPT de São Paulo, em produtos fabricados para a indústria cerâmica:

Temperatura (9C)	Carga (kgf/cm <sup>2</sup> )	Escoamento (%)	Método
1,250	2	0,0	ASTMC 546/67
1,250	4	0,3	ASTMC 546/67
1,350	2	3,2	ASTM 546/47
1.350	4	9,4	ASTM 546/47

Podendo apresentar valores de maior resistência em peças fabricadas especialmente para resistir cargas a quente.

## 5. PRINCIPAIS APLICAÇÕES DOS PRODUTOS DE CORDIERITA NA INDÚSTRIA CERÂMICA

Como aplicações consagradas dos produtos de cordierita temos:

- Caixetas fixas e móveis para esmaltação de pisos e azulejos;
- Bandeijas para forno a rolo;
- Placas lisas de arraste e de amarração;
- Caixas para queima de louças;
- Pés de elefante para queima de biscoitos;
- Suportes para queima de sanitários;
- Bases de vagonetas;
- Suportes para queima de ferrites.

# 6. APLICAÇÕES DOS PRODUTOS DE CORDIERITA NAS INDÚSTRIAS SIDERÛRGICA E DE FUNDIÇÃO

- Peças para recuperadores de calor;
- Placas defletoras de chama;
- Luvas para revestimento da haste de injeção de CaSi;
- Tubos de imersão para vazamento de alumínio a baixa pressão
- -"Dip Tube" para o vazamento de placas e tarugos de alumínio;
- Suportes de resistência elétrica.

## 7. CONCLUSÕES

Tendo em vista o sucesso alcançado na aplicação de produtos de cordierita na fabricação de peças, tais como: luvas para lanças de injeção em panelas de aço, recuperadores de calor de fornos poço e outras; levando em conta as chances de variação de propriedades 'destes corpos em função de alterações no processo de fabricação e a viabilidade de confecção de formas complexas; é possível vislumbrar a possibilidade de muitas outras aplicações na área da siderurgia e fundição, desde que sejam ajustadas as propriedades dos materiais à base de cordierita para as exigências do emprego, e bem aproveitado, versatilidade do processo de colagem.

## BIBLIOGRAFIA

- Jordão, M.A.P. Refratários à Base de Cordierita. Cerâmica
   ABC XX nº 79, julho a setembro de 1974.
- Casarini, J.R. Obtenção de Cordierita a partir de Serpentina e Caulim. Cerâmica ABC, 2 (127), julho de 1980.
- 3. Jackson, F.L. Preparation of Ceramic Cordierite Using Hydrated Magnesium Silicate and Hydrated Aluminium Silicate. Ceramic Bulletin vol. n97 (1976).
- Mohr, W.C. et All Cordierite Kiln Furniture (Not Published)
   Crooksville, Ohio 43731.
- 5. Mohr, W.C. Empirical Observation on the Development of Properties in Cordierite Kiln Furniture. Presented at the Faal Meeting of the Materials and Equipment and white ware Division, The American Ceramic Society, Bedford Springs, PA, October 2, 1976 (Paper nº 11-MW-76 F).
- 6. Grant, J. F. The Selection of Refractory Kiln Furniture...
  A Blend of Judgement and Experience. Chicago/Milwaukee Meeting
  (American Ceramic Society), February 1973.

- Norton, F.H. Elements of Ceramics. Published by Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Reading, Massachussets.
- 8. Van Vlack, L.H. Physical Ceramics for Engineers. Published by Addison Wesley Publishing Company, Inc.
- Cruz, C.R.V. e outros Refratários para Siderurgia. Editado pela Associação Brasileira de Metais.

\_ \* \_ \* \_