

Comportamento da viscosidade de um compósito vidro-partícula de alumina (*Viscosity behaviour of a glass-alumina particle composite*)

J. A. Rodrigues¹, V. P. Klyuev², V. C. Pandolfelli¹

¹ Universidade Federal de S. Carlos - DEMa

Rod. Washington Luiz, km 235, C. P. 676, S. Carlos, SP, 13565-905

² Academia de Ciências da Rússia, Institute of Silicate Chemistry
S. Petersburg, Russia

Resumo

O aumento na produção de concretos refratários de alto desempenho tem demandado proporcional acréscimo no entendimento do comportamento reológico de suspensões concentradas de sólidos. Os concretos podem ser considerados como sistemas contendo agregados cujo diâmetro médio de partícula é superior a 100 μm e partículas finas que constituem a matriz. A reologia desse sistema é determinada, predominantemente, pela viscosidade da matriz, porém influenciada por parâmetros associados aos agregados. Este trabalho simula um sistema fluido-partícula, empregando um compósito vidro-partícula de alumina, caracterizando-o quanto à sua viscosidade em temperaturas em torno de 600 °C. Um viscosímetro de flexão foi empregado para medir as altas viscosidades do compósito. São mostrados resultados de viscosidade para diferentes teores de partículas de alumina. O sistema vidro-partícula apresentou um máximo na viscosidade para teores em torno de 50%-vol de partículas. Até aproximadamente 40%-vol de partículas, o compósito se comporta como um sistema newtoniano entre 560 °C e 670 °C. Os resultados deste trabalho indicam a possibilidade de simulação da reologia na preparação de concretos refratários e da fluência do concreto operando em alta temperatura.

Palavras-chave: viscosidade, compósito vidro-partícula, vidro, alumina.

Abstract

Basic knowledge on rheological behaviour of highly concentrated suspensions is nowadays a very important issue in the refractory industry, regarding the production of high-performance castables. Refractory castables can be considered as a system containing aggregates and particles larger than 100 μm and finer ones constituting a matrix. In that system, the rheological behaviour is mainly determined by the viscosity of the matrix, although it is affected by parameters related to the aggregates. This work simulates a fluid-particle system through the use of a glass-alumina particle composite which viscosity was evaluated at temperatures close to 600 °C. A beam-bending viscometer was employed to measure the viscosity of the composites. The system glass-particle has presented a maximum viscosity around 50 vol-% of particles. The newtonian behaviour is verified for this system up to 40 vol-% of particles in the temperature range 560-670 °C. The results of this work indicate the possibility of rheology simulation of refractory castables and insights on the creep at the working conditions.

Keywords: viscosity, glass-particle composite, glass, alumina.

INTRODUÇÃO

Com a crescente importância da aplicação dos concretos refratários de alto desempenho, principalmente na indústria siderúrgica, maior tem sido a demanda de conhecimento básico sobre o comportamento reológico de suspensões altamente concentradas. Considerando-se as suspensões para a fabricação de concretos, pode-se dividi-las em duas frações: os agregados com diâmetro médio de partícula acima de 100 μm e as partículas finas que constituem a matriz [1]. A reologia desse sistema é determinada, predominantemente, pela viscosidade da matriz, porém influenciada por parâmetros associados aos agregados, pois estes podem formar estruturas que travam o sistema [2]. Principalmente a morfologia das partículas e a distância média entre elas, determinam quão provável é o

encontro e o agarramento entre elas, formando um esqueleto rígido.

Considerando uma visão mais ampla, esse assunto ganha ainda maior importância ao estendê-lo para outros compósitos também freqüentes na indústria cerâmica tais como rolos para fornos de queima rápida, mobília cerâmica e outros produtos à base de argila que podem ser abstraídos como um sistema de partículas e/ou aglomerados imersos em uma fase vítrea. Muitos trabalhos importantes foram dedicados às propriedades termomecânicas de compósitos cerâmicos desse tipo [3-5]. Entretanto, na maioria dos casos, considera-se somente uma estreita faixa da razão entre concentração de fase vítrea e a de partículas cristalinas.

Este trabalho tenta preencher esta lacuna, investigando um conjunto de compósitos vidro-partículas de alumina contendo

de 12,5 a 87,5%-vol de partículas cristalinas. A habilidade de deformação do compósito não foi considerada em termos de fluência, mas sim como uma viscosidade aparente (ou efetiva), já que o termo “viscosidade”, estritamente falando, só pode ser aplicado aos vidros.

Muito embora, não tenha sido possível levar em consideração todos os fatores influentes sobre as propriedades dos compósitos (tamanho de partícula, porosidade, mecanismos de relaxação, etc.) o presente trabalho contribui para uma melhor compreensão da relação entre as propriedades do compósito e de seus componentes (vidro e partículas). Para isso os compósitos vidro-partículas de alumina foram caracterizados quanto à sua viscosidade aparente em temperaturas em torno de 600 °C.

Sendo a matriz de um concreto a alta temperatura reologicamente equivalente a um vidro, os experimentos aqui descritos servem como simulação do comportamento reológico de concretos refratários avançados completos, nos quais os agregados fariam o papel das partículas rígidas adicionadas em um meio fluido. A fluência em altas temperaturas do concreto poderá apresentar os mesmos problemas de deformação vistos aqui para o compósito vidro-partícula. O comportamento não sendo mais newtoniano poderá causar defeitos no concreto que o levariam a uma rápida degradação de suas propriedades mecânicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os componentes escolhidos para formar o compósito vidro-partícula cristalina foram um vidro com ponto de amolecimento relativamente baixo com a composição $16\text{BaO} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 69\text{B}_2\text{O}_3$ (em %-mol) e pó de alumina eletrofundida, ambos comerciais. O vidro selecionado é estável em relação à cristalização e é inativo quanto à interação com as partículas de alumina nas temperaturas de preparação e de teste.

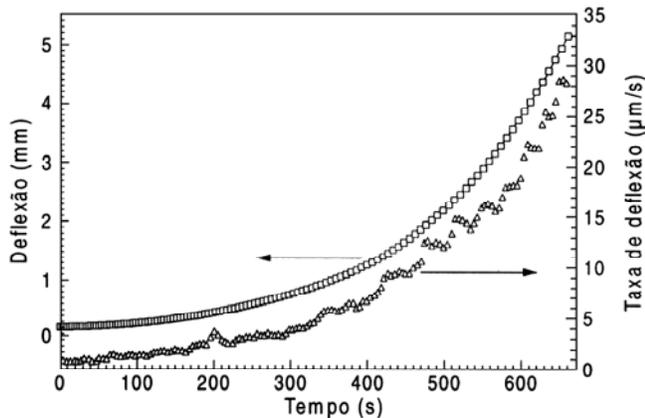


Figura 1: Deflexão em função do tempo e sua derivada, taxa de deflexão, para a determinação da viscosidade dos compósitos pela técnica de flexão de barra.

[Figure 1: Bending displacement as a function of the time and its derivative, the deflexion rate. From those data the apparent viscosity of the composites was calculated.]

Tabela I - Características granulométricas das matérias-primas empregadas no compósito.

[Table I - Particle size distribution of the raw materials used in the formulation of the composite.]

Vidro		Alumina	
Faixa granulométrica	Teor (%-peso)	Faixa granulométrica	Teor (%-peso)
0,7 µm - 2,9 µm	10	2,2 µm - 6,6 µm	10
2,9 µm - 16 µm	40	6,6 µm - 12,8 µm	40
16 µm - 37 µm	40	12,8 µm - 19 µm	40
37 µm - 64 µm	10	19 µm - 27 µm	10

A Tabela I mostra as características granulométricas das duas matérias-primas empregadas na elaboração do compósito.

Nos compósitos, o teor de alumina variou de 12,5 a 87,5%-vol. Após mistura e prensagem no formato de placas, as amostras foram sinterizadas durante 10 minutos, nas temperaturas de 800 °C, 850 °C e 900 °C, sendo que a temperatura foi mais alta quanto maior o teor de partículas de alumina. Em seguida, houve um tratamento térmico para alívio de tensões a 600 °C. Os corpos de prova foram extraídos daquelas placas, nas dimensões de 3 mm x 5 mm x 30 mm.

Para a medida da viscosidade dos compósitos foi empregado o método da flexão de barra [6] devido à sua simplicidade e facilidade na preparação dos corpos de prova, além da sua adequação para altas viscosidades. O procedimento normal, nesse método, é o de se observar a deflexão, f , por algum tempo para uma temperatura fixa. Para melhorar a reprodutibilidade do teste, foi adotado um procedimento de aquecimento contínuo com taxa de 5 °C/min. Um computador registrou o tempo, a temperatura e a deflexão a cada intervalo de 5 s. Uma curva típica de deflexão, f , em função do tempo é mostrada na Fig. 1. No caso específico dessa figura, o ensaio de aproximadamente 660 s de duração significou uma elevação de temperatura de aproximadamente 55 °C.

Na Fig. 1 também é mostrada a derivada em função do tempo, $\Delta f/\Delta t$, que é a taxa de deflexão. A partir dessa derivada, a viscosidade, η , é calculada empregando-se a seguinte fórmula [6]:

$$\eta = \frac{g \cdot M \cdot L^3}{12 \cdot b \cdot h^3 \cdot \frac{\Delta f}{\Delta t}} \quad (\text{A})$$

onde g é a aceleração da gravidade, M é a massa colocada sobre o corpo de prova, L é a distância entre os apoios da amostra, b é a largura e h a altura do corpo de prova. Neste trabalho usou-se $L = 27$ mm, $b = 5$ mm e $h = 3$ mm.

Como a taxa de aquecimento é constante, a conversão do eixo de tempo em temperatura é direta e a viscosidade pode, então, ser expressa em função da temperatura e ajustada pela equação de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT), dada por [7]:

$$\log(\eta) = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (\text{B})$$

onde A, B e T_0 são constantes empíricas e T é a temperatura na escala absoluta.

Para a verificação da confiabilidade da técnica de flexão empregada na região de altas viscosidades ($\eta > 10^9$ dPa·s), usou-se um vidro padrão, NBS 710, como material de referência. Foi necessário, portanto, medir-se a viscosidade numa ampla faixa de valores (10 dPa·s a 10^{14} dPa·s) e para isso empregou-se adicionalmente as técnicas de penetração [8] e “counterbalance” [9]. Desse modo foi possível medir-se valores de viscosidade na faixa indicada acima com um desvio de no máximo 0,09 em $\log(\eta)$ (ou 1,2 dPa·s em η) com relação à uma curva média, como mostrado na Fig. 2.

Na legenda interna da Fig. 2 aparecem os valores dos parâmetros da equação VFT, equação B, para o vidro padrão. O emprego das três técnicas garantiu a confiabilidade do método da flexão de barra, já que a continuidade da curva da Fig. 2 é excelente.

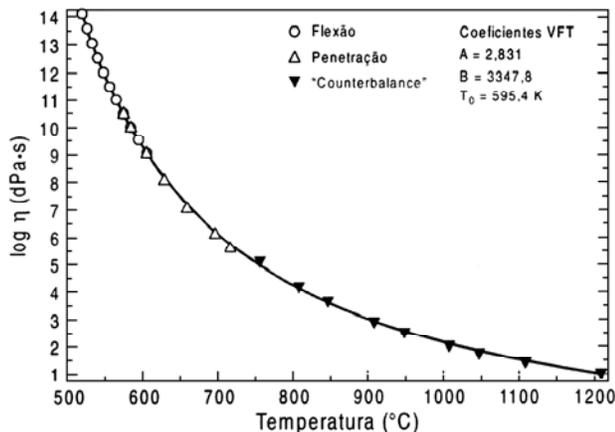


Figura 2: Viscosidade em função da temperatura para um vidro padrão NBS 710. Mostram-se os pontos experimentais obtidos por três técnicas distintas e o ajuste com a equação B, VFT.

[Figure 2: NBS 710 standard glass viscosity as a function of temperature. Experimental points recorded by three different techniques are shown. The fitting based on equation B, VFT, is also presented.]

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A viscosidade dos compósitos em função da temperatura para diferentes teores de partículas de alumina é apresentada na Fig. 3, que contém também o mesmo tipo de curva para o vidro puro monolítico e o vidro puro sinterizado, que é a matriz dos compósitos.

As curvas da Fig. 3 foram tomadas sob a ação de uma massa de 50 g sobre as barras. Pode-se inferir dessa Fig., que a curva para o vidro sinterizado apresenta um certo deslocamento para baixas temperaturas (ou menores valores de viscosidade) com relação à curva para o vidro monolítico. Esse deslocamento pode ter origem na porosidade de aproximadamente 15%-vol

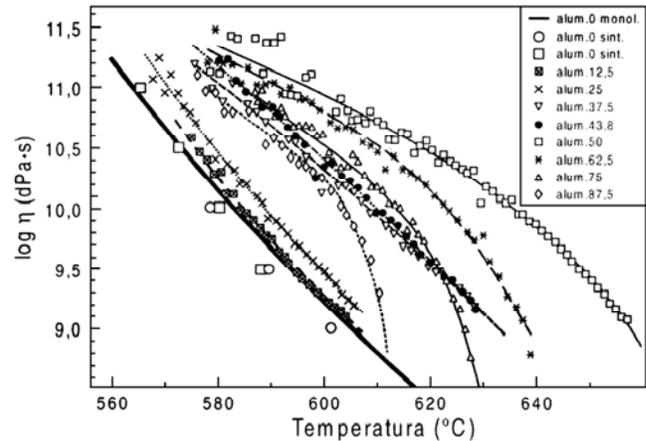


Figura 3: Viscosidade versus temperatura para os compósitos com diferentes teores de partículas de alumina sob tensão de 0,45 MPa, que corresponde à carga de 50 g.

[Figure 3: Viscosity-temperature curves of composites with different alumina particle contents. The tests were carried out under stress of 0.45 MPa, which corresponds to a 50 g applied load.]

para o vidro puro sinterizado. Portanto, aparentemente, a porosidade faz a viscosidade diminuir para uma dada temperatura, imaginando-se que os poros não oferecem resistência à deformação. A porosidade ainda aumenta até 25%-vol para os compósitos com 50%-vol ou mais de partículas de alumina. Porém, nessa faixa de concentração de partículas, o efeito global é o do aumento da viscosidade, para uma dada temperatura, porque a presença das partículas causa esse aumento mais acentuadamente do que o abaixamento provocado pela porosidade.

A Fig. 3 ainda mostra que com a adição de até 25%-vol de partículas de alumina no vidro, além da viscosidade aumentar para uma mesma temperatura, ainda o comportamento segue paralelo àquele do vidro puro, isto é, o módulo da derivada diminui com o aumento da temperatura, resultando numa forma côncava para a curva de $\log(\eta) \times T$. Teores de até 50%-vol de partículas de alumina provocam ainda um maior aumento da viscosidade, porém tornam o $\log(\eta) \times T$ convexo. Para essa mesma faixa de concentração de partículas, a viscosidade passa por um máximo, sendo que teores acima dos 50%-vol de partículas causam a diminuição da viscosidade. Para esses teores elevados de partículas no compósito, as curvas de $\log(\eta) \times T$ tornam-se mais inclinadas na região de mais alta temperatura e essa inclinação aumenta cada vez mais com o aumento do teor de partículas.

Nesses compósitos com altos teores de partículas de alumina, ao longo do processo de medida da viscosidade, ocorreu o aparecimento de trincas, levando inclusive, à fratura do corpo de prova. Portanto, com o aumento da concentração de partículas verifica-se uma transição do estado de fluxo viscoso para a fratura frágil do compósito, nos casos extremos. Acima de 43,8%-vol de alumina, as partículas maiores ($27 \mu\text{m}$) não conseguem movimentar-se livremente e acabam travando o sistema localmente, formando uma espécie de estrutura tridimensional de partículas (esqueleto), como explicado

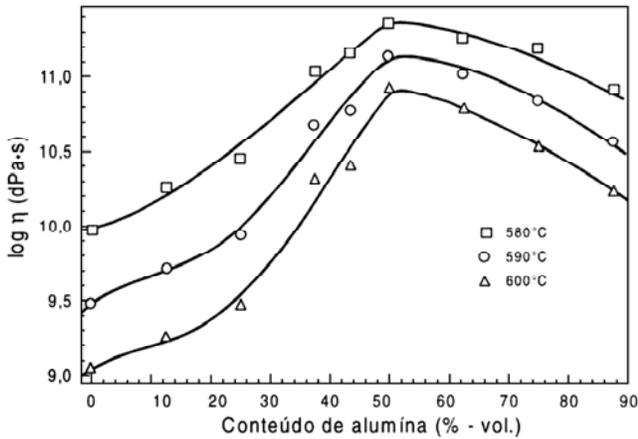


Figura 4: Gráfico monologarítmico da viscosidade versus o teor volumétrico de partículas de alumina no compósito para três temperaturas diferentes. Ensaio sob tensão de 0,45 MPa, que corresponde a uma carga de 50 g.

[Figure 4: Monologarithmic graph of viscosity versus volumetric content of alumina particles for three temperature values. The tests were carried out under stress of 0.45 MPa, which corresponds to a load of 50 g.]

anteriormente. Essa estrutura ao se romper causa falhas locais (microtrincas) ou até mesmo a fratura. Quando não ocorre a fratura, isso causa uma deformação adicional, apresentando menor viscosidade do sistema.

Tomando-se a região mais linear de $\log(\eta) \times T$, que é o início da deformação por flexão da amostra e onde o comportamento é newtoniano, a Fig. 4 mostra que a viscosidade passa por um máximo em 50%-vol de partículas, para três temperaturas de ensaio, 580 °C, 590 °C e 600 °C.

Pevzner e Klyuev [10] estudaram a influência do volume da parte cristalina sobre a viscosidade de um vidro de silicato de lítio. Aqueles autores empregaram a equação

$$\frac{\eta_{\text{vidro}}}{\eta_{\text{comp}}} = S - C \cdot V \quad (C)$$

onde η_{vidro} é a viscosidade do vidro puro, η_{comp} é a viscosidade do vidro parcialmente cristalizado, V é a fração volumétrica da parte cristalina (até 0,4), S e C são constantes com valores aproximadamente iguais a 1 e 2,5, respectivamente. Aplicando-se o mesmo procedimento aos dados do presente trabalho, obteve-se um comportamento satisfatório para curvas de $\eta_{\text{vidro}}/\eta_{\text{comp}}$ versus teor de partículas (%-vol), como mostram os coeficientes S e C encontrados e vistos na legenda interna da Fig. 5.

Da Fig. 5 pode-se concluir que para a região de baixas concentrações de partículas de alumina (até 37,5%-vol), o fato de se tratar de cristais naturais da cristalização do vidro ou de partículas rígidas e sinterizadas de alumina não tem efeito sobre a viscosidade prevista pela relação empregada por Pevzner e Klyuev [10].

É sabido que um vidro normal, sem cristais, se comporta,

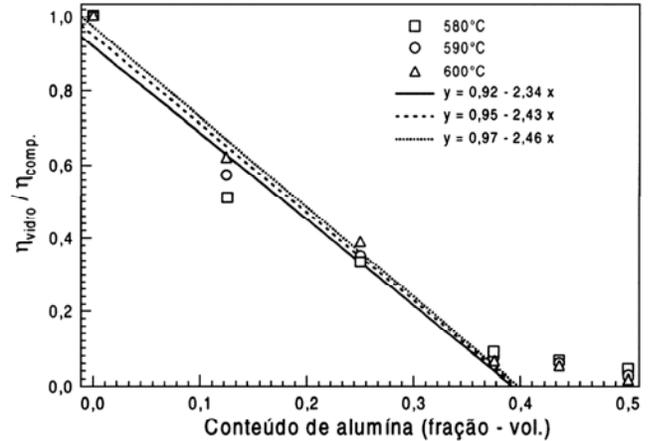


Figura 5: Razão $\eta_{\text{vidro}}/\eta_{\text{comp}}$ versus teor de partículas de alumina nos compósitos para três temperaturas diferentes. Na legenda interna, as equações mostradas têm o mesmo formato da equação C.

[Figure 5: Graph of the $\eta_{\text{vidro}}/\eta_{\text{comp}}$ ratio versus particle content in the composites under three temperature values. The equations appearing in the inset caption have the same mathematical form of equation C.]

em geral, numa faixa de temperatura adequada ($T > T_g$), como um fluido newtoniano, ou seja, a sua viscosidade não depende dos valores da tensão de cisalhamento aplicada. O vidro empregado neste trabalho tem a sua temperatura de transição vítrea, T_g , em torno de 528 °C. Esse comportamento não foi observado quando o vidro continha acima de uma certa quantidade de partículas rígidas e nesse caso, quanto maior a tensão aplicada mais baixa era a viscosidade aparente. Tornou-se importante determinar acima de qual teor de partículas de alumina, o sistema apresentava esse comportamento. Para isso, os compósitos com 37,5 e com 43,8%-vol de partículas foram caracterizados sob diferentes valores de massa sobre os corpos de prova, a saber, 5 g, 20 g, 50 g e 200 g, o que corresponde, respectivamente às tensões de 0,045 MPa, 0,18 MPa, 0,45 MPa e 1,8 MPa. A Fig. 6 mostra esses resultados com os quais se verifica que para o compósito com 37,5%-vol de partículas sob os quatro valores de tensão, o comportamento do sistema foi newtoniano, já que as curvas de $\log(\eta) \times T$ se superpõem umas sobre as outras para esse teor de sólidos. No entanto, para 43,8%-vol de partículas, o sistema se mantém newtoniano apenas para as temperaturas mais baixas. Acima de 590 °C, quanto maior a tensão aplicada menor é o valor da viscosidade do sistema, caracterizando um comportamento pseudo-plástico. A Fig. 6 mostra também, como referência, o comportamento do vidro puro. Em relação a ele, a presença das partículas rígidas no compósito faz a viscosidade aumentar. O aspecto côncavo da curva $\log(\eta) \times T$ é uma característica do vidro puro que ainda persistiu para os teores de partículas mostrados na Fig. 6.

Para os teores de 62,5, 75,0 e 87,5%-vol de partículas sob a ação de 20 g e de 50 g de carga, o efeito do aumento da tensão é o mesmo discutido acima, porém o formato convexo aparece, como já mostrado na Fig. 3.

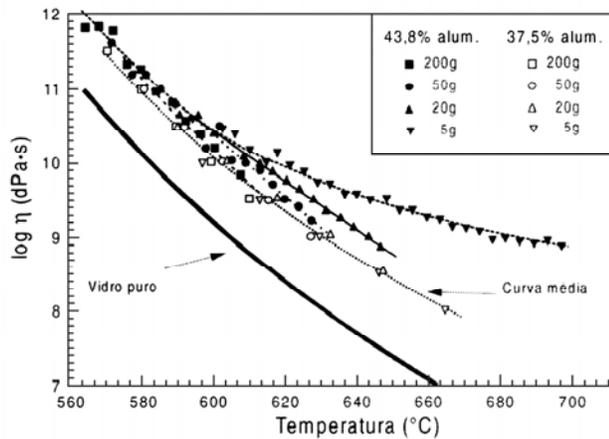


Figura 6: Efeito do valor da tensão de cisalhamento aplicada sobre a viscosidade dos compósitos com 37,5 e 43,8%-vol de partículas de alumina.

[Figure 6: Effect of the applied shear stress value on the viscosity of the composites with 37.5 and 43.8 vol-% of alumina particles.]

Os experimentos aqui descritos serviram como simulação do comportamento reológico de concretos refratários avançados completos, nos quais os agregados fariam o papel das partículas rígidas adicionadas à massa de vidro. Desse ponto de vista, a fluência em altas temperaturas de um concreto poderá apresentar os mesmos problemas de deformação vistos aqui para os compósitos vidro-partículas. O comportamento não sendo mais newtoniano, por causa do alto teor de sólidos, poderá causar defeitos no concreto que o levariam a uma situação de dano microestrutural, acelerando a sua deformação ou até mesmo, abreviando a sua fratura.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, tentou-se elucidar como a viscosidade de um compósito vidro - partículas rígidas de alumina depende da temperatura e é afetada pelo teor dessas partículas, numa larga faixa de variação. Verificou-se que:

a) O compósito vidro - partícula tem a sua viscosidade aumentada para teores de até 50%-vol de alumina, decrescendo para adições superiores.

b) Até aproximadamente 40%-vol de partículas de alumina, o compósito se comporta como um sistema newtoniano. Teores maiores de partícula provocam a dependência da viscosidade com o valor de tensão aplicada. Nesse caso, a viscosidade aparente diminui com o aumento da tensão aplicada, revelando

um certo grau de pseudo-plasticidade.

c) A deformação dos compósitos é controlada pelo fluxo viscoso até teores de partícula de aproximadamente 50%-vol. Acima deste valor, o compósito vai adquirindo um comportamento frágil.

Os resultados aqui apresentados indicam a possibilidade de simulação da reologia na preparação de concretos refratários e da fluência desses concretos em serviço em altas temperaturas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à FAPESP pelo apoio dado a este trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] R. G. Pileggi, V. C. Pandolfelli, "Reflexões sobre distribuição granulométrica e sua correlação com a reologia de concretos refratários", *Ceramic News* **3**, 1 (1999) 6-13.
- [2] R. G. Pileggi, V. C. Pandolfelli, "Rheology and particle-size distribution of pumpable refractory castables", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **80**, 10 (2001) 52-57.
- [3] D. R. Clarke, "High-temperature deformation of a polycrystalline alumina containing an intergranular glass phase", *J. Mater. Sci.* **20**, 4 (1985) 1321-1332.
- [4] S. M. Wiederhorn, B. J. Hockey, R. F. Krause, K. Jakus Jr., "Creep and fracture of a vitreous-bonded aluminium oxide", *J. Mater. Sci.* **21** (1986) 810-824.
- [5] D. S. Wilkinson, "Creep mechanism in multiphase ceramic materials", *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 21 (1998), 275-299.
- [6] H. E. Hagy, "Experimental evaluation of beam-bending method of determining glass viscosities in the range 10^8 to 10^{15} Poises", *J. Am. Ceram. Soc.* **46**, 2 (1963) 93-97.
- [7] H. E. Hagy, "Rheological behavior of glass", in L. D. Pye, H. J. Stevens, W. C. LaCourse, *Introduction to Glass Science*, Plenum Press, New York (1972) 348.
- [8] B. W. Douglas, W. L. Armstrong, J. P. Edward, D. K. Hall, "A penetration Viscometer", *Glass Techn.* **6**, 2 (1965) 52-55.
- [9] L. Shartsis, S. Spinner, "Viscosity and density of molten optical glasses", *J. Research Natl. Bur. Standards* **46**, 3 (1951) 176-194.
- [10] B. Z. Pevzner, V. P. Klyuev, "Rheological properties of a partly crystallized lithium disilicate melt", *Anais do XV International Congress on Glass, Leningrado (1989)* **2**, 277-280. (*Rec. 16/12/02, Rev. 19/03/03, Ac. 21/03/03*)