

Melhorando a Precisão das Determinações da Expansão por Umidade

R. Bowman

CSIRO Division of Building, Construction and Engineering, Highett, VIC, Australia

Resumo: Quando revestimentos cerâmicos ou paredes de tijolos apresentam problemas devido ao movimento diferencial dos seus componentes, é importante que se determine a expansão por umidade dos componentes cerâmicos envolvidos. Este trabalho considera os métodos tradicionalmente utilizados para avaliar a expansão por umidade que os componentes já sofreram, enfatizando uma possível deficiência de um dos métodos mais freqüentemente empregados. A discussão do problema pode ajudar os pesquisadores no desenvolvimento de soluções singulares para as suas necessidades específicas.

Palavras-chave: *expansão por umidade, revestimentos, técnica experimental*

Nos últimos 40 anos, o CSIRO publicou 70 trabalhos sobre a expansão por umidade. Essa tarefa foi inicialmente devida a muitos problemas originados pela expansão de tijolos. Atualmente, se está enfatizando o modelamento das tensões e deformações que ocorrem nos sistemas de revestimentos cerâmicos devido ao movimento diferencial entre os seus diversos componentes. Muito embora a expansão por umidade dos revestimentos cerâmicos australianos tenha sido reduzida a limites aceitáveis¹, existe ainda algum potencial para controvérsias no que diz respeito aos métodos utilizados para a determinação da expansão por umidade já sofrida pelos produtos envolvidos no problema^{2,3}.

Historicamente, existem duas escolas de pensamento, baseadas no reaquecimento a temperaturas baixas e altas⁴. Atualmente se admite que a expansão por umidade é principalmente devida à adsorção física e química da umidade no interior do corpo da cerâmica. Assim, é lógico que se use um tratamento de reaquecimento para remover essa água. O fator complicador é que o processo de adsorção começa tão logo os produtos comcam a resfriar ainda no interior do forno⁵. Portanto deve se estabelecer um ponto de referencia para o início da medida que permita prever a expansão por umidade, ou para a avaliação final da expansão passada. Isso exige, em essência, que as unidades sejam submetidas a um tratamento de reaquecimento padronizado, e que, em um determinado estágio, sejam retiradas do forno e deixadas resfriar ate a temperatura ambiente em condições controladas antes de se fazer a medida inicial pós-reaquecimento. A pergunta é quanta umidade deve ser

removida, e se é necessário tentar reconduzir o material à condição inicial, admitindo que isso seja possível?

Entretanto, existem outros fatores complicadores. Durante a exposição ao ambiente surgem microtrincas no interior de muitas peças devido ao alívio de tensões térmicas, e isso pode resultar em uma expansão irreversível. Cargas externas, sais e água congelada podem também induzir a expansão⁶. Ainda se precisa determinar ate que ponto a expansão provocada por esses mecanismos e reversível, mas pode-se prever de ante-mão que seriam necessárias temperaturas relativamente elevadas para provocar o recozimento das microfissuras, que os sais podem atuar como catalisadores para contração e que temperaturas muito elevadas podem induzir ao início da sinterização e outras reações. Outra complicação é que essas peças geralmente contêm alto teor de quartzo, e podem ocorrer variações de origem térmica na passagem pela temperatura da inversão do quartzo, 573 °C. Corpos relativamente porosos contendo quartzo graúdo são mais propensas a essas variações⁷.

Bowman⁸ recomendava um tratamento de condicionamento por período curto a 450 °C para peças envelhecidas, em parte com base em que esse tratamento não exigiria a remoção do esmalte das peças esmaltadas e de que poderia ser usado como um tratamento corrente de reaquecimento para a determinação da resistência à fissuração de peças envelhecidas⁹. Foi proposto entao que se usass essa temperatura para a requeima ao inves dos 600°C (recomendados pela EN 155 para a determinação da expansão por

umidade de peças não esmaltadas) com base em resultados não publicados da análise dilatométrica de muitas peças porosas com um elevado teor de quartzo graúdo. A Fig. 1 mostra uma curva típica de reaquecimento a temperatura baixa. Esse gráfico mostra uma curva típica de peças que estão sofrendo uma reversão da expansão por umidade (neste caso, entre 150 °C e 350 °C). Quando essas peças são reaquecidas uma segunda vez, imediatamente após o primeiro reaquecimento, a curva é essencialmente igual a curva de resfriamento dando lugar, entretanto, para uma ligeira histerese térmica. Quando a peça, mostrada na Fig. 1 é reaquecida a 500 °C ou 550 °C, não houve aumento significativo da expansão por umidade recuperada, medida como a diferença entre os pontos inicial e final das curvas. Isto reflete a resolução limitada do dilatômetro usado, dada a grande variabilidade que se pode observar com as peças sendo estudadas. Outros estudos com essas peças, depois da reversão da expansão por umidade por uma aquecimento a temperaturas baixas (entre 450 °C e 550 °C), mostrou que uma variação térmica significativa geralmente aparece quando se ultrapassa a temperatura de inversão do quartzo. Essa variação parece ser aleatória e se apresenta como aumentos ou diminuições do comprimento.

Munier⁷ observou evidências de histereses na requeima, e já se sabe há muito tempo¹⁰ que, quando se reaquece um material composto de agregado heterogêneo de cristais anisotrópicos, os grãos se expandem diferentemente nas diferentes direções e empurram uns aos outros dando origem a espaços vazios (microtrincas). Quando esse agregado é novamente resfriado, esses espaços vazios tendem a se fechar mas nunca conseguem reproduzir os mesmos movimentos do aquecimento, de modo que alguns espaços vazios permanecem. Portanto, há uma variação permanente das dimensões da peça que pode ser considerada uma expansão devida ao deslocamento térmico. Examinando

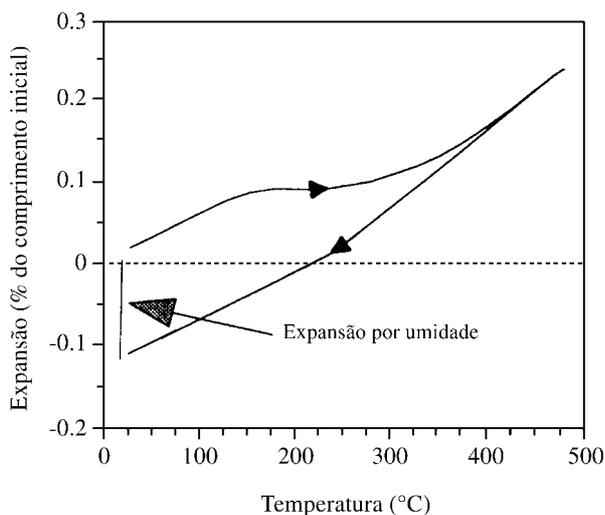


Figura 1. Curva típica de reaquecimento a baixa temperatura de uma peça com porosidade grosseira que sofreu expansão por umidade.

curvas dilatométricas, o autor concluiu que retrações não características, nos ciclos que passam pela temperatura de inversão do quartzo, eram uma outra manifestação desse fenômeno.

A Fig. 2 mostra a curva de reaquecimento de uma peça de porcelana importada que foi envolvida em uma falha devida a variações dimensionais. O trabalho foi realizado a pedido de um colega que utilizou o reaquecimento a 900 °C. Pode ser visto que toda a expansão por umidade é na realidade retração que ocorre à temperatura pico do reaquecimento. Quando outra amostra foi reaquecida a 550 °C, as curvas de aquecimento e resfriamento coincidiam, indicando que não havia nenhuma expansão por umidade para ser recuperada. Pode-se então verificar o perigo de se fazer a requeima a uma temperatura excessivamente elevada.

Cole e Banks^{11,12} defenderam uma temperatura nominal de reaquecimento de 900 °C para pisos e azulejos com base em trabalho anterior em telhas¹³ e tijolos¹⁴. Esse procedimento de reaquecimento pretendia reconduzir as peças a condição de saída do forno, de modo a poder se determinar a expansão natural sofrida. Como a expansão térmica original dos revestimentos australianos que estavam estudando eram desconhecidas, as peças haviam sido trazidas diretamente dos locais onde tinham sido utilizadas, presumiu-se que após o reaquecimento as peças voltassem a se expandir da mesma maneira o faziam quando saíram do forno. Eles constataram¹² que "o reaquecimento a temperaturas menores ou iguais a 550 °C não recuperava toda a expansão anterior, ou seja, não levam as peças a apresentarem as mesmas características que quando saíram do forno. Entretanto, a intensidade da expansão recuperada não é reduzida pela inversão do quartzo. Para peças com uma microestrutura fina, o que é típico para a maioria dos

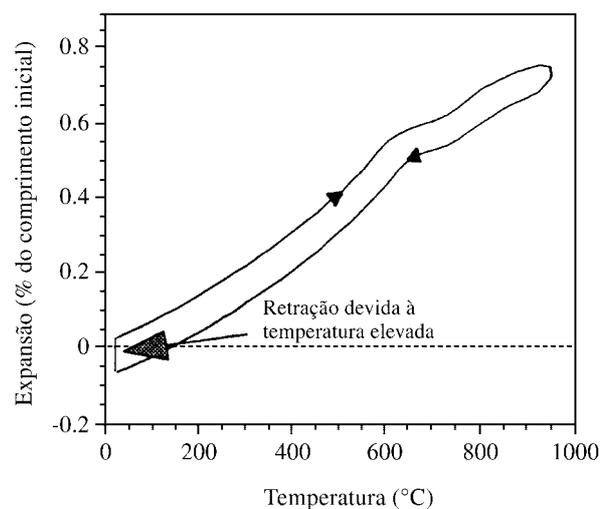


Figura 2. Curva típica de reaquecimento a alta temperatura de uma peça cerâmica vitrificada que não sofreu nenhuma expansão por umidade.

pisos e azulejos, os valores da reexpansão de peças reaquecidas a 500 °C por 1 h pode ser inferior a de peças reaquecidas a aproximadamente 900 °C durante 1 h, em 0,01% ou mais”. Além disso, “A menor expansão por unidade apresentada por peças reaquecidas a temperaturas menores ou iguais a 500 °C compensa (até certo ponto) o fato de que a maior e mais rápida parte da expansão em peças com granulação fina geralmente já ocorreram antes que as peças fossem assentadas”. Eles também constataram¹² que “se as linhas correspondentes a reexpansão forem paralelas depois do reaquecimento a 900 °C e 500 °C durante 1 h, a expansão que ocorreu entre dois intervalos de tempo será calculada como sendo a mesma independentemente da expansão rápida inicial ter sido ou não incluída nos dados. Esse resultado é muito útil pois permite avaliar a expansão ocorrida entre o momento do assentamento e da falha”. Assim, esse trabalho sugere que um reaquecimento a temperatura baixa pode ser adequado para a previsão da expansão futura, principalmente se ocorreu uma expansão inicial rápida antes do assentamento do produto. Dessa forma a busca de métodos que permitam o acondicionamento da peça ao seu estado original pode ser considerada uma questão meramente acadêmica.

Bowman e Westgate adotaram a metodologia de Cole e Banks¹² em uma parte do estudo da expansão por umidade passada de uma terracota australiana com 7,3% de absorção de água que apresentou destaque¹⁵. Algumas amostras foram usadas em uma série de reaquecimentos múltiplos tendo permanecido por 12 h em cada temperatura. Essas amostras eram então removidas do forno quando a temperatura estava entre 150 °C e 225 °C. As curvas da retração obtidas para peças não assentadas, antes e depois dos resultados terem sido corrigidos para a temperatura de retirada do forno, são apresentadas na Fig. 3. Esses resultados e os obtidos por Cole e Banks foram baseados essencialmente no comprimento da amostra reaquecida depois de resfriada à temperatura ambiente em um desidratador previamente seco. Pode-se ver que a expansão recuperável foi de aproximadamente 0,05% entre 550 °C e 700 °C decrescendo ligeiramente a seguir e finalmente aumentando rapidamente. Cole e Banks¹² encontraram resultados semelhantes. Eles perceberam que expansões anômalas ocorreram quando a temperatura de inversão do quartzo era ultrapassada. Eles afirmaram que o reaquecimento por períodos longos à temperatura nominal de 900 °C era necessário para que as microfissuras abertas pela absorção de água ou de vapor de água.

Bowman e Westgate encontraram experimentalmente que o aquecimento a 900 °C por 1 h em geral superestima a expansão passada¹⁶ de peças com expansão baixa para as quais tinha sido determinada a expansão natural por umidade. Esta constatação foi confirmada com tratamento a 870 °C por 1 h (resultados não publicados). O tratamento a 900 °C por 1 h aparentemente induziu a retração devido a

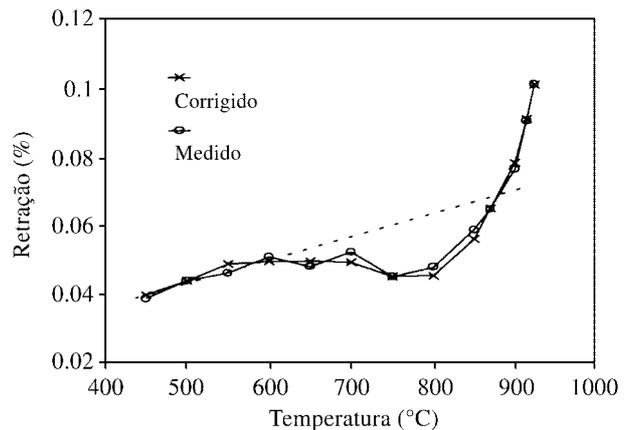


Figura 3. Retrações medida e corrigida de reaquecimentos múltiplos sucessivos (encharcamentos de 12 h) amostras de cerâmica de terra cota, mostrando uma linha melhor ajustada através das retrações corrigidas a baixas temperaturas. Dados de Bowman e Westgate¹⁵.

alguma outra causa além da reversão da expansão por umidade, particularmente em peças mais vitrificadas. Induziu, também, uma expansão inicial rápida em todas as peças menos nas inteiramente vitrificadas (X1)¹⁵. Essas peças tinham uma expansão implícita por umidade de 0,032%, embora tenha sido observada uma expansão desprezível. Uma das conclusões desse trabalho foi de que as características de expansão dependem do tipo da peça de cerâmica. Também se identificou a necessidade de mais estudos experimentais para se desenvolverem métodos de ensaios melhorados para avaliar a expansão passada e a futura provável de peças cerâmicas.

Um outra observação foi que uma das peças mudou de cor de cinza para amarelo como resultado do reaquecimento a 870 °C, de modo que não poderia ser considerada como estando na condição como saída do forno¹⁶. O fato de que algumas peças densamente vitrificadas apresentam retração apreciável quando encharcadas a 870 °C, mesmo quando houver expansão desprezível para ser recuperada, sugere que estejam ocorrendo transformações de fase³. Em geral poderia se esperar uma diminuição da quantidade de fase amorfa com o reaquecimento, pois o a menor velocidade de resfriamento, comparada com um aquecimento rápido, é mais favorável a devitrificação. Enquanto se espera que um aumento do teor de material cristalino reduza a expansão por umidade, e de se esperar também que qualquer transformação de fase também altere a composição química do vidro o que pode mudar a sua sensibilidade à expansão por umidade.

Cole e Banks¹² observaram que a expansão recuperada e a perda de massa a 900 °C era sempre linearmente proporcional àquela recuperada a temperaturas abaixo de 600 °C para longos períodos de reaquecimento. Como esse comportamento foi apresentado com os seis materiais examinados, eles concluíram que dificilmente isso seria um fato fortuito. Bowman e Westgate¹⁵ também observaram

que uma curva matematicamente ajustada das retrações por reaquecimento interceptaria a curva que relaciona a retração e temperatura a aproximadamente 880 °C. No entanto se esta linha representa a ausência de qualquer efeito da inversão do quartzo, como sugerido¹², poderia também ser considerado que qualquer ponto acima dessa linha indicaria retração devida a alguma outra causa que não fosse a recuperação da expansão por umidade¹⁵, ver Fig. 3. Foi constatado que devido à extrema sensibilidade das retrações por reaquecimento na região de 900 °C, esta seria uma temperatura inadequada para determinação da reversibilidade da expansão se forem usados períodos longos de reaquecimento. Assim, em geral, antes da aplicação de qualquer tratamento de reaquecimento, seria necessário determinar quais as reações que poderiam ocorrer a temperaturas elevadas. Também haveria necessidade de cuidados na aceitação de estimativas de expansão passada, até que tenha sido suficiente comprovada a hipótese de que um tratamento específico de reaquecimento tenha colocado uma peça particular de cerâmica no estado *como saída do forno*³. Além disso, essas observações levariam a uma observação extraordinária de que um tratamento a 900 °C por 1 h poderia não ser sempre um procedimento adequado de reaquecimento³.

O laboratório de cerâmica DBCE da CSIRO recomenda que a retração seja determinada a 550 °C (2 h) e 870 °C (1 h), que a expansão potencial seja caracterizada por meio da ISO- draft (24 h em água em ebulição), e a cinética da expansão natural seja estimada pela determinação da reexpansão natural depois de pelo menos dois meses, depois do reaquecimento a 870 °C e, de preferência, mais tempo, se justificado pela análise dos resultados³. Isso possibilita uma estimativa da expansão da expansão em serviço se forem conhecidas as datas importantes da fabricação, da aplicação e ocorrência do problema. Isso pode ser usado juntamente com outros fatores que tenham contribuído para uma movimentação diferencial. Na prática, se espera que a retração a 870 °C seja maior do que a obtida a 550 °C em aproximadamente a quantidade de reexpansão aos 2 dias das amostras aos 870 °C, embora esses resultados dependam muito do tipo do material.

Pode se concluir, dos resultados de Cole e Banks¹² que um reaquecimento longo (13 h a 19 h) a 500 °C poderia causar tanto ou mais retração do que 1h a 900 °C nominais (cerâmicas A2 e A3). No entanto, determinações recentes tanto em cerâmicas australianas como em importadas, com absorção de água 3% a 10%, mostraram também que um reaquecimento a 550 °C por 2 h pode resultar maior retração do que a 870 °C por 1 h. Isso contraria as expectativas decorrentes da discussão precedente.

Seguindo o procedimento de reaquecimento³ da CSIRO com algumas peças removidas de um destacamento, a retração de 0,040% a 2 h a 550 °C foi maior do que a de 0,035% com 1 h a 870 °C. O trabalho foi repetido com

resultados semelhantes. Outra remessa de revestimentos semelhantes foi obtida do mesmo fabricante e a anomalia foi ainda maior - uma retração a baixa temperatura de 0,070% e alta temperatura, 0,035%. A Fig. 4 mostra a análise dilatométrica da primeira remessa de peças, onde as velocidades padronizadas de aquecimento e de resfriamento eram de 150 °C/h. Todas as curvas mostram a forma característica de retração a baixa temperatura associada com uma inversão da expansão da expansão por umidade, embora não tão pronunciada como na Fig. 1. A curva (b), cuja amostra foi reaquecida até 900 °C sem patamar, resultou uma retração um pouco maior do que a curva (a) correspondente a 550 °C e 1 h. A causa provável desta outra anomalia é a diferença das condições de resfriamento e de retirada do forno, não obstante a pequena diferença das condições de reaquecimento. É importante observar que as curvas de resfriamento, abaixo da temperatura de inversão do quartzo, onde a inclinação da curva (b) é menor do que a da curva (a). Isso causa, efetivamente, uma redução aparente do valor da expansão por umidade. Poderia se esperar que esse comportamento fosse devido ao início de uma rápida expansão inicial nas amostras ao se resfriarem depois de reaquecidas a uma temperatura elevada. No entanto esse fenômeno não pode ser usado para explicar os resultados obtidos com a segunda remessa de peças de cerâmica. A curva (c) mostra que ocorreu uma certa retração com o patamar a 870 °C durante 24 h e que a inclinação da curva de resfriamento também decresceu muito pouco. o reexame de outros resultados dilatométricos após vários reaquecimentos em peças isoladas, mostrou que reaquecimento a altas temperaturas pode induzir diferenças no comportamento térmico à expansão de peças cerâmicas tanto acima como abaixo da temperatura de inversão do quartzo. Esse comportamento pode ser atribuído a transformações de fases no interior das peças, e pode, assim, se usado para explicar os resultados mostrados na Fig. 3, os

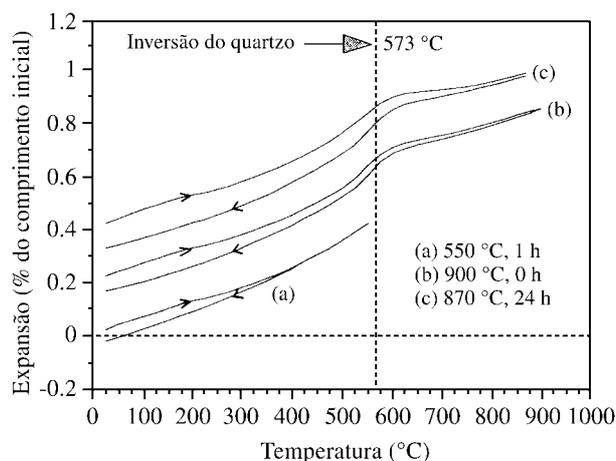


Figura 4. Curvas de reaquecimento de uma peça importada reaquecida uma única vez tendo sido as curvas de reaquecimento sucessivamente deslocadas de 0,02%.

Cole e Banks¹² e outros, nos quais se mostrou impossível remover a expansão sem aquecimento a temperatura muito elevadas⁴. Assim a expansão aparente por umidade, medida por diferença entre os comprimentos antes e depois do reaquecimento, poderia ser representada como função da quantidade recuperada de expansão por umidade, variações térmicas devidas a efeitos de inversão do quartzo, diferenças de coeficientes de dilatação térmica devidas a transformações de fases, retração devida a sinterização e, em alguns casos, o início da expansão por umidade após o reaquecimento. Isso implica em que se deve tratar com reserva as determinações obtidas unicamente pela diferença entre os comprimentos inicial e final da amostra após o tratamento térmico apreciável, a menos que sejam substanciados por outros resultados experimentais. Essa limitação não se aplica a baixas temperaturas de reaquecimento (menos do que 573 °C) particularmente por parecer que haja uma expansão inicial muito menos rápida.

Poderia se pensar que é pouco provável que o reaquecimento a baixa temperatura indique quanto da expansão teria ocorrido em consequência do microtrincamento no interior da peça. No entanto o papel desse microtrincamento no processo da expansão foi pouco investigado. Crook e colaboradores¹⁷ observaram que havia uma certa relação entre a emissão acústica e a expansão por umidade de uma peça, mas, em geral, não se pode fazer a previsão da expansão por umidade somente com base na emissão acústica.

Além disso, não foi esclarecido se é o microtrincamento que causa a expansão ou se é a absorção subsequente nas superfícies de ruptura. Como é incerto quanto da expansão se deve ao microtrincamento se faz necessário determinar a correlação entre a reexpansão de peças reaquecidas com diferentes tratamentos e a expansão natural das peças queimadas originalmente. Tal estudo em peças com pequena expansão relatado nas Refs. 3 e 15 proporcionam uma certa correlação, mas a velocidade de reexpansão foi um pouco menor do que a expansão natural inicial¹⁸.

Os pesquisadores devem identificar os motivos para determinar a expansão por umidade, se é um procedimento de controle da qualidade ou se é determinar a expansão passada ou prever a expansão futura de um produto específico. Um entendimento completo do comportamento do produto quando submetido a diversos tratamentos de reaquecimento pode ajudar na identificação dos ensaios mais adequados para o fim a que se propõem. Observe-se que quando se usa um procedimento de tratamento acelerado com ebulição ou com vapor para previsão de expansão

futura, deve ser estabelecida uma correlação com os resultados de expansão natural inicial com o fim de se obterem indicações confiáveis.

Este trabalho indica que ainda existe necessidade de pesquisa fundamental em diversas áreas, incluindo estudos detalhados das relações entre a composição mineralógica, cinética da expansão por umidade e transformações de fase que ocorrem com o reaquecimento para uma grande diversidade de cerâmicas. Esse trabalho deveria ser associado a estudos microscópicos

Estudos de espectroscopia Mössbauer podem indicar a causa e o curso de mudanças de cor com o reaquecimento.

Referências

1. Cole, W.F.; Lancucki, C.J. In *Ceramics, Adding the Value*; Bannister, M.J. Ed.; Austceram 92, CSIRO Publications, 1992, pp. 1089-94.
2. Bowman, R. In *Proc. 2nd World Congress on Ceramic Tile Quality*; Catellon, 1992, 459.
3. *Ceramica Acta* **1993**, 5, (4-5) 37.
4. Waters, E.H.; Hosking, J.S.; Hueber, H.V. *ASTM Bulletin* **1960**, 245 55.
5. Stevens, T.J.; Holland, A.E.; *J. Aust. Ceram. Soc.* **1972**, 8, 1.
6. Bowman, R. In *Proc. 7th Int. Brick Masonry Conf.*; BDRI, 1985, p. 297.
7. Munier, P. *Silicates Industriels* **1950**, 15, 67-76 and 91-5.
8. Bowman, R. *Matls. Sci. Forum* **1988**, 34-36, 997
9. Bowman, R. *Matls. Sci. Forum* **1988**, 34-36, 1009
10. Austin, J.B. *J. Amer. Ceram. Soc.* **1952**, 35, 243.
11. W.F. Cole, P.J. Banks, *Key Eng. Matls.* **1990**, 48-50, 185.
12. W.F. Cole, P.J. Banks, *J. Aust. Ceram Soc.* **1962**, 45, 428
13. Cole, W.F. *J. Amer. Ceram. Soc.* **1962**, 45, 428.
14. Zsembery, S.; Sharpe, K.; Vucko, J. In *Ceramics, Adding the Value*, Bannister, M.J. Ed; Austceram 92, CSIRO Publications, 1992, pp. 1077-82.
15. Bowman, R.; Westgate, P. In *Ceramics, Adding the Value*; Bannister, M.J. Ed.; Austceram 92, CSIRO Publications, 1992, pp. 1077-82
16. Bowman, R.; Westgate, P. *ibid.*, pp. 1083-8
17. Crook, D.N.; Clarke, L.N.; Donaldson, R. *J. Aust. Ceram Soc.* **1984**, 20, 13.
18. Bowman, R.; Westgate, P. In *Proc. Int. Ceram. Conf.*; Austceram 94, Sidney, 1994, 1265.