

Efeitos da Composição e da Temperatura de Queima na Expansão por Umidade de Corpos Cerâmicos

**Claudia Lira¹, Orestes E. Alarcon¹, Mauro D. M. da Silveira²,
José Ângelo A. Bianchi², Edison L. Honorato² e
Leonardo Costa³**

¹Laboratório de Materiais, LabMat/UFSC, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, 88040-900 Florianópolis - SC - E-mail: claudia@labmat.ufsc.br

²Centro de Pesquisas Eliane, Rua Nilo Peçanha 1100, Bairro São Luiz, 88803-051 Criciúma - SC

³Centro de Tecnologia Cerâmica, CTC, Rua General Lauro Sodré 300 88802-330 Criciúma - SC

Resumo: O fenômeno da expansão por umidade (E.P.U.), relacionado a revestimentos cerâmicos, é influenciado por diversos fatores determinantes da microestrutura da peça cerâmica. A composição e a temperatura de queima foram avaliados, no presente estudo, com respeito aos seus efeitos na expansão por umidade de corpos cerâmicos. Para tanto, corpos de prova constituídos de caulim e quartzo, com adições controladas de carbonatos de cálcio e magnésio, queimados em três temperaturas, foram ensaiados em autoclave para a determinação de sua expansão por umidade. Os resultados de E.P.U. foram demonstrados em função da composição, para as três temperaturas de queima, e relacionados às constituições mineralógicas dos corpos de prova (analisadas por difratometria de raios-X). Observou-se uma diminuição da E.P.U. para teores crescentes de CaCO_3 , enquanto que o MgCO_3 apresentou o efeito de aumentar a expansão por umidade dos corpos de prova.

Palavras-chave: *expansão por umidade, cerâmica, carbonatos*

Introdução

Quando moléculas de água são adsorvidas na superfície do sólido, pelas fases constituintes da peça cerâmica, ocorre um aumento de dimensões desta peça, configurando o fenômeno conhecido como expansão por umidade.

A energia superficial dos constituintes cerâmicos, quando relacionada à superfície específica, é apontada como a força motora do processo de expansão por umidade¹. Fases cristalinas possuem um arranjo ordenado de átomos, conforme uma geometria repetida ao longo da estrutura². Embora apresentem alta energia superficial, possuem baixa superfície específica e não contribuem,

significativamente, para o processo de expansão por umidade¹.

Os constituintes amorfos não apresentam cristalinidade, isto é, seus átomos não estão arrançados segundo uma estrutura ordenada e repetitiva². Os silicatos amorfos possuem elevada energia superficial e superfície específica e a saturação das valências insatisfeitas nas superfícies expostas proporciona uma adsorção de água muito maior nestes constituintes do que nos cristalinos. A água é atraída por valências livres do tipo $-\text{Si}^+$ e $-\text{Si-O}^-$ existentes nas regiões de descontinuidade, ou seja, nas áreas superficiais do sólido, às quais acaba se ligando, formando grupos Si-O-H e $\text{Si-O-H}_3\text{O}$. Após a saturação das valências livres,

maior quantidade de água poderá ser adsorvida, agora através das forças de Van der Waals, com uma redução adicional da energia superficial¹.

As fases vítreas são um produto da fusão de sólidos inorgânicos que, ao ser resfriado até uma condição rígida, não conseguiu se cristalizar³. Possuem superfície específica e energia superficial bem menores que os amorfos mas, submetidas a ação da água, sofrem um processo de lixiviação da superfície (troca de íons alcalinos do vidro e íons hidrogênio da água) que produz uma superfície com estrutura semelhante à da sílica amorfa. Esta lixiviação proporciona, ainda, a abertura de poros (inicialmente fechados) aumentando a superfície interna e, portanto, a expansão por umidade¹.

A constituição mineralógica do corpo cerâmico é determinada, essencialmente, pela composição e pelos parâmetros tempo e temperatura adotados na sinterização. Neste contexto, a adição de carbonatos é freqüente na formulação de revestimentos cerâmicos de monoqueima, com a finalidade de exercerem um controle dimensional da peça durante a sinterização⁴. A reação dos óxidos provenientes da decomposição destes carbonatos com os demais constituintes cerâmicos formam novas fases que afetam diversas propriedades, entre elas, a expansão por umidade⁵. Os efeitos da adição dos carbonatos de Cálcio e Magnésio, sobre a expansão por umidade de corpos cerâmicos, sinterizados em três temperaturas, foram avaliados através de ensaios em autoclave e comparados com os resultados da análise mineralógica destes corpos.

Procedimento Experimental

Foram utilizadas, na formulação dos corpos de prova, as matérias-primas quartzo (10% em peso), caulim (variando de 75 a 90% em peso), calcário calcítico (CaCO_3) e magnesita (MgCO_3), sendo que cada carbonato foi adicionado separadamente variando na proporção de 5 a 15% em peso. A preparação dos corpos de prova seguiu a seqüência normal de processamento: moagem (resíduo em malha 44 μm : 0,34%), secagem, britagem, adição de umidade (7% em massa), compactação (dimensões do corpo de prova 55 x 126 mm), nova secagem e queima. Na queima, em forno a rolos, foram estabelecidas três temperaturas máximas: 1050, 1125 e 1200 °C, para um ciclo total de 60 minutos e a uma taxa de aquecimento média de 40 °C/min.

Para a realização dos ensaios de expansão por umidade os corpos de prova sofreram requeima segundo condições estabelecidas na norma ISO 10545-10⁶ e então foram submetidos ao ensaio em autoclave (4 h a 153 °C e 5 atm). As medidas de dimensões foram realizadas em um aparelho de análise dimensional (dataplucômetro) de resolução de medida 0,01 mm.

Resultados e Discussões

Na Fig. 1 está demonstrada a variação da expansão por umidade para uma crescente adição de carbonato de cálcio na formulação dos corpos de prova. Uma diminuição da expansão para um aumento no teor de CaCO_3 é observada, sendo que uma diminuição mais acentuada e valores significativamente mais baixos foram obtidos para a temperatura de sinterização de 1200 °C.

Os corpos contendo CaCO_3 eram inicialmente constituídos de caulinita, quartzo, mica muscovita, calcita e alguma dolomita. Após a queima apresentaram, além de quartzo e mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), a presença das fases cristalinas cálcicas anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e gehlenita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) (Fig. 2). Estas fases cristalinas são um produto da reação do óxido de cálcio (proveniente da decomposição do carbonato de cálcio) com a metacaulinita (resultante da decomposição da caulinita) e o quartzo de granulometria mais fina.

A presença de anortita e gehlenita indica que o óxido de cálcio não permaneceu livre e, portanto, passível de hidratação, mas reagiu, consumindo a fase amorfa metacaulinita e formando uma fase cristalina cálcica. Um produto final mais cristalino, com menos fases amorfas portanto, explica uma menor expansão por umidade nestes corpos de prova contendo CaCO_3 . Ainda analisando a constituição mineralógica, observou-se que a medida que a temperatura de queima aumenta, aumenta a proporção das fases cristalinas mulita e anortita, apresentando assim, uma menor expansão por umidade para a maior temperatura de queima.

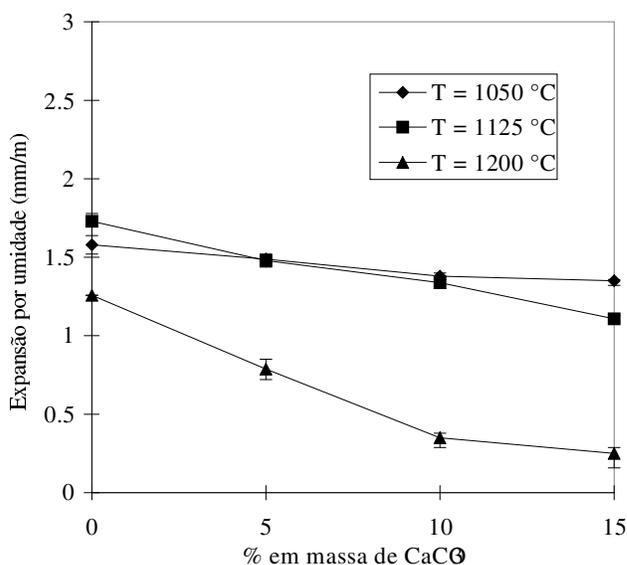


Figura 1. Efeito da adição de CaCO_3 na expansão por umidade dos corpos de prova.

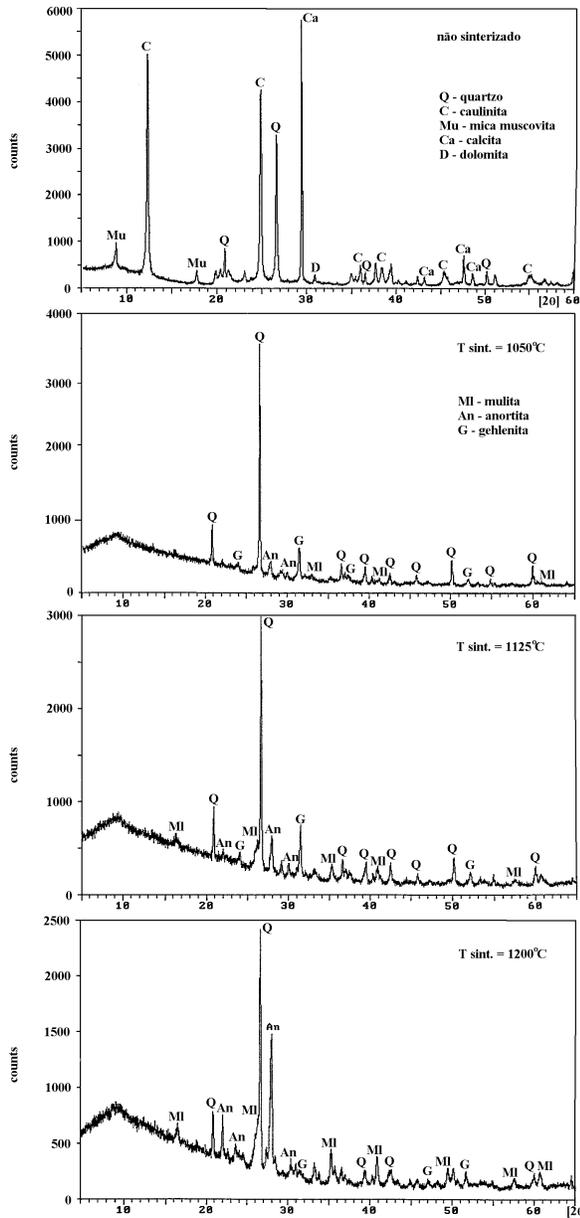


Figura 2. Análise mineralógica do material contendo 15% de CaCO_3 , sinterizado em três temperaturas.

A Fig. 3 demonstra a variação da expansão por umidade para uma variação no teor de carbonato de magnésio. Para as temperaturas de 1050 e 1125 °C ocorre um aumento na expansão a medida que aumenta-se o teor de MgCO_3 . Para a temperatura de 1200 °C ocorre uma diminuição da expansão por umidade para um aumento no teor de MgCO_3 . A constituição mineralógica dos corpos de prova com adição de MgCO_3 era formada, antes da queima, de caulinita, quartzo, mica muscovita e magnesita. Após a queima pode-se observar a presença de quartzo, mulita, periclásio (MgO) e, para a temperatura de queima de 1200 °C, aparece uma pequena quantidade de safirina ($4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), que é proveniente da reação do MgO com a metacaulinita

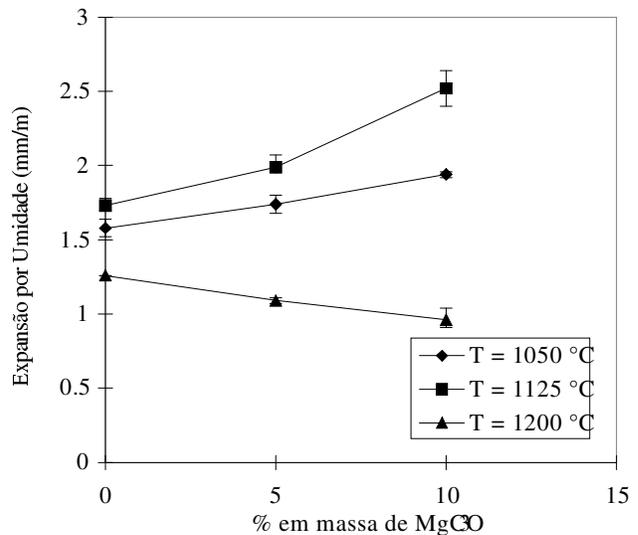


Figura 3. Efeito da adição de MgCO_3 na expansão por umidade dos corpos de prova.

e o quartzo (Fig. 4). Esta constituição demonstra que o óxido de magnésio

reagiu muito pouco com os constituintes amorfos para formar fases cristalinas, principalmente nas temperaturas mais baixas. Permanecendo na forma de óxido livre, tornou-se passível de hidratação. Na Fig. 5 está apresentado o difratograma referente a corpos de prova com adição de 15% de MgCO_3 , expandidos em autoclave. A análise revela a presença de brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), indicando que o óxido de magnésio hidratou no ensaio de expansão em autoclave. Fato este que determinou uma maior expansão por umidade nos corpos de prova com adição de MgCO_3 .

Uma maior proporção da fase mulita e a presença de safirina para a temperatura de 1200 °C explica o fato de ocorrer uma menor expansão por umidade para corpos sinterizados nesta temperatura. A presença de safirina, em corpos sinterizados a 1200 °C, pode ser a causa do comportamento decrescente da expansão para esta temperatura de sinterização, observado na Fig. 3.

Conclusões

- A adição de carbonato de Cálcio tem o efeito de reduzir a expansão por umidade, em corpos constituídos de caulim e quartzo, ao reagir com constituintes originados da decomposição do argilomineral caulinita para formar fases cristalinas cálcicas.
- A adição de carbonato de Magnésio induz a um aumento na expansão por umidade, a medida que o óxido, proveniente da decomposição do carbonato, não reage com os outros constituintes, permanecendo livre para hidratar-se em contato com a umidade do ar, formando o hidróxido ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).
- Para a maior temperatura de queima utilizada, os corpos de prova adicionados de carbonato de

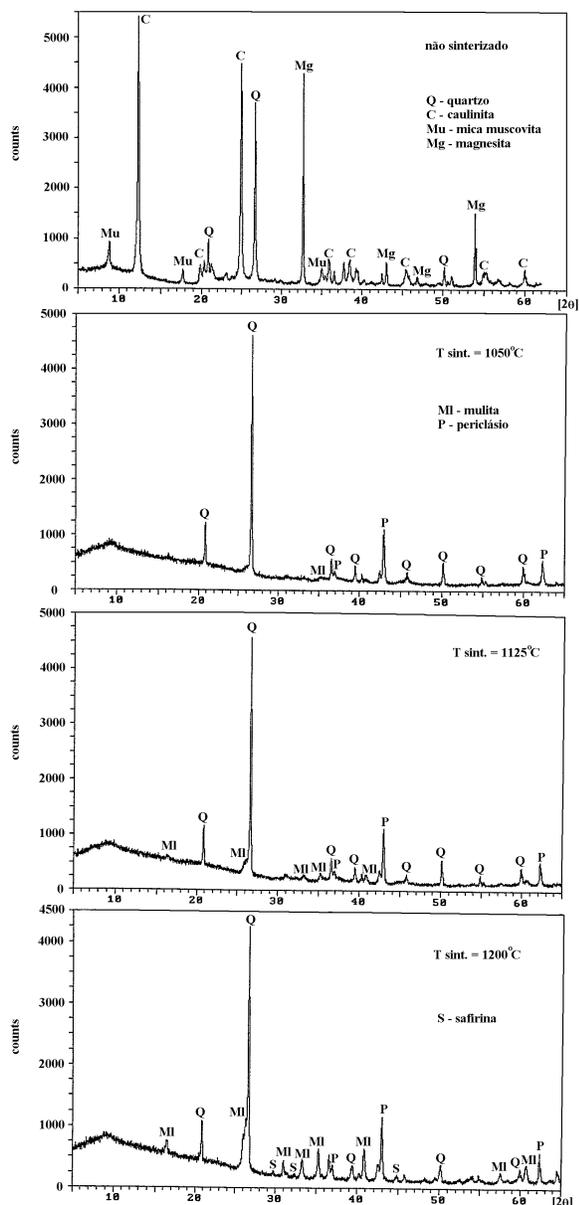


Figura 4. Análise mineralógica do material contendo 15% de $MgCO_3$, queimado em três temperaturas.

magnésio tendem a apresentar um comportamento decrescente da expansão por umidade em função de um maior teor de carbonato, devido a uma maior formação de fases cristalinas na forma de aluminosilicatos de magnésio, como a safirina.

- A maior temperatura de sinterização correspondeu a corpos de prova com menor expansão por umidade, provavelmente devido a uma maior proporção de fases cristalinas na constituição destes corpos.

Agradecimentos

Os autores registram seus agradecimentos ao Laboratório Físico do Centro de Pesquisas Eliane -

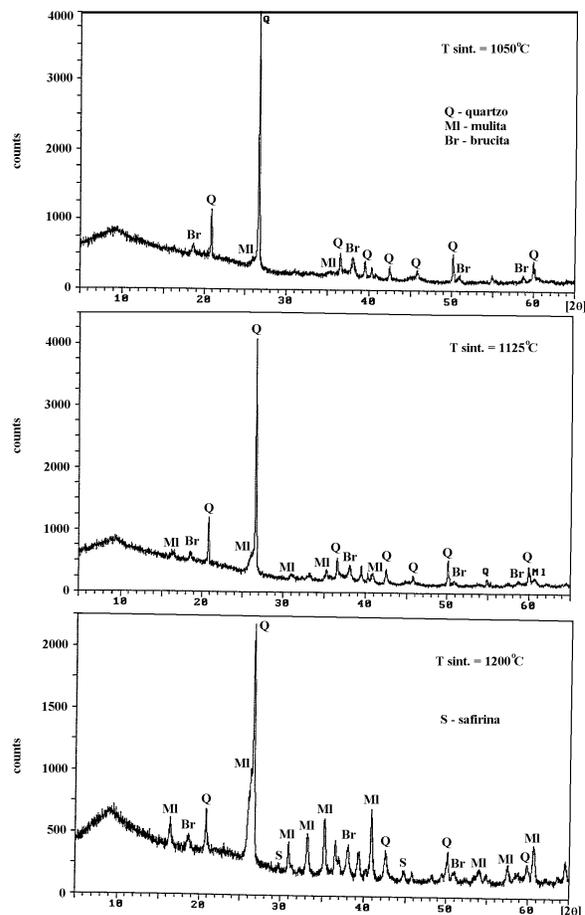


Figura 5. Análise mineralógica do material contendo 15% de $MgCO_3$, queimado e expandido em autoclave.

Criciúma/SC, ao Centro de Tecnologia Cerâmica - Criciúma/SC e ao CPCEM/UFSC.

Referências

1. Smith, A.N.; "Investigations on Moisture Expansion of Porous Ceramic Bodies"; Trans. Brit. Ceram. Soc. **1955**, 54 (5), 300-318.
2. Van Vlack, L.H.; "Propriedades dos Materiais Cerâmicos", Edgard Blücher Ltda., São Paulo **1973**.
3. "Ceramic Glossary"; The American Ceramic Society, Inc.; Walter W. Perkins Editor, Columbus, Ohio, **1984**.
4. Fabbri, B.; "Influence of the production cycle on the formulation and properties of bodies and glazes"; Ceramic Industries International, agosto **1993**, 12-15.
5. Yekta, B. E.; Alizadeh, P.; Amer. Ceram. Soc. Bul. **1996**, 75, 84-86.
6. International Standardization Organization - ISO 10545; *Ceramic Tiles - Test Methods*, **1995**.