

A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos

Parte II: Efeito das Condições de Fabricação

Luís Fernando Bruno Marino e Anselmo Ortega Boschi

Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais,

Laboratório de Revestimentos Cerâmicos (LaRC)

Rodovia Washington Luiz, km 235 São Carlos - SP, CEP 13565-905 CP676

Telefone : 260-8250 ramal 2043; e-mail : daob@power.ufscar.br

Resumo: Estudou-se os efeitos da pressão de compactação e máxima temperatura de queima sobre a expansão térmica de uma composição típica de revestimentos classificados pela Norma ISO 13006-2/93, como BIII. Os ensaios de dilatométrica foram realizados em compactos crus e queimados. Os resultados obtidos indicam que o aumento da pressão de compactação tende a diminuir o coeficiente de expansão térmica, muito embora essa diminuição seja relativamente pequena. O aumento da temperatura máxima de queima levou a uma certa tendência a diminuição do coeficiente de expansão térmica, entretanto, os resultados obtidos apresentaram oscilações de comportamento. Todos os resultados obtidos, no que se refere ao comportamento dilatométrico das amostras queimadas, evidenciam o papel determinante das características típicas das fases presentes e da proporção entre elas.

Palavras-Chave: *expansão térmica, processamento, revestimentos cerâmicos*

Introdução

O objetivo geral desta série de artigos é contribuir para um melhor controle da expansão térmica dos materiais cerâmicos através da identificação de todas as variáveis que afetam essa característica. Os fatores que, no início do processo, afetam o coeficiente de expansão térmica dos materiais cerâmicos podem ser agrupados em dois grandes grupos:

- a) condições de fabricação e
- b) composição da massa.

Cabe salientar que os efeitos da composição da massa estão sujeitos às condições de fabricação, ou seja, uma mesma massa pode levar à obtenção de produtos com diferentes α como uma consequência de terem sido feitos em diferentes condições. Assim sendo optou-se por estudar primeiro o efeito das condições de processamento para poder, com base nos resultados desse estudo, interpretar os resultados obtidos nos estudos sobre os efeitos da composição da massa. Sob essa ótica o objetivo específico da Parte II deste trabalho foi identificar as variáveis de processamento que afetam a expansão térmica dos materiais cerâmicos, assim como a maneira como afetam e as razões para exercerem tal influência.

Fundamentos

A expansão térmica depende da natureza da ligação entre os átomos (quanto mais forte a ligação menor será a expansão) e do seu arranjo espacial, isto é, da estrutura cristalina^{1,3}.

Cada tipo de cristal tem um comportamento próprio e a expansão é dependente da direção cristalográfica, exceto nos cristais com simetria cúbica onde a expansão, por serem isométricos, é isotrópica. Isso quer dizer que, nos cristais cúbicos o coeficiente de expansão ao longo dos diferentes eixos cristalinos são iguais, e as mudanças nas dimensões com a temperatura são simétricas. Conseqüentemente o coeficiente de expansão linear é o mesmo em qualquer direção^{1,3}.

Em cristais anisométricos (não cúbicos), que é o caso da grande maioria dos materiais cerâmicos, a expansão térmica varia com a orientação cristalográfica. Por isso não se pode apresentar o coeficiente de expansão térmica de um cristal anisométrico sem mencionar a direção cristalográfica a que ele se refere. Essa variação da expansão com a orientação cristalográfica, via de regra, tende a diminuir com o aumento da temperatura.

Alguns materiais fortemente anisométricos chegam a apresentar coeficiente de expansão negativos em certas direções e positivos em outras. Dessa forma a expansão média pode ser bastante baixa. Alguns desses materiais são o titanato de alumínio, cordierita e vários aluminossilicatos de lítio. Nesses casos, a baixa expansão está relacionada com o fato das estruturas serem altamente anisométricas e conseqüentemente anisotrópicas¹.

A expansão térmica de um material policristalino monofásico denso e com grãos pequenos é aparentemente isotrópica, mesmo que individualmente cada um dos grãos que o constituem apresente uma expansão térmica anisotrópica. Este comportamento é uma conseqüência de tensões internas geradas nas interfaces entre os grãos, os chamados contornos de grãos. A expansão térmica de tal material é uma média das expansões nas diferentes direções cristalográficas, ponderadas de acordo com a anisotropia elástica associada³.

As cerâmicas tradicionais pertencem à classe dos materiais policristalinos polifásicos pois são constituídos de uma infinidade de pequenos grãos ligados uns aos outros por uma fase vítrea e geralmente possuem um considerável número de fases. A expansão térmica desses materiais é a média ponderada das expansões térmicas das fases presentes. Há uma variedade de equações que permitem prever a expansão térmica de materiais polifásicos, sendo uma das mais utilizadas a equação de Turner⁴ (equação 1):

$$\alpha_m = \frac{\sum_i \alpha_i \cdot v_i \cdot k_i}{\sum_i v_i \cdot k_i} \quad (1)$$

onde: α_m = coeficiente de expansão térmica médio;
 α_i = coeficiente de expansão térmica da fase I;
 v_i = fração volumétrica da fase I, (2);
 k_i = "bulk modulus" do i-ésimo componente, (3).

$$v_i = \frac{F_i}{\rho_i} \quad (2)$$

onde: F_i = fração mássica da fase I;
 ρ_i = densidade da fase I.

$$k_i = \frac{E_i}{[3/(1 - 2v_i)]} \quad (3)$$

onde: E_i = módulo de Young da fase I;
 v_i = coeficiente de Poisson da fase I.

Tendo "bulk modulus" zero, a fase porosa não deve afetar a expansão térmica dos materiais, exceto em mate-

riais com grãos muito grandes e em materiais muito porosos. Nesses casos, se as fases presentes apresentarem expansão térmica muito anisotrópica, a elevada concentração de poros poderá levar ao alívio das tensões geradas nos contornos de grãos^{3,12}.

Em situações onde a anisotropia de expansão do cristalito é moderada ou alta, o desacordo entre grãos adjacentes pode gerar localmente um nível de tensão suficiente para produzir trincas nos contornos de grão durante o resfriamento. Em estruturas policristalinas de cristais anisotrópicos, que apresentam diferentes expansões em diferentes direções, a retração nas direções de coeficiente de expansão térmica mais elevadas pode levar, durante o resfriamento, a geração de microtrincas e dessa forma produzir uma descontinuidade da fase sólida. Essa descontinuidade faz com que este grão não mais contribua para a expansão térmica média do corpo no qual o cristal está inserido. O valor do coeficiente de expansão da rede é então reduzido, e um *loop* de histerese pode ser observado quando o material é submetido a uma série de aquecimentos e resfriamentos consecutivos. Se a quantidade de microtrincas é considerável, a resistência mecânica e a dureza da peça poderão ser reduzidas³.

Mudanças de fase também podem dar origem ao aparecimento de microtrincas. Nessa categoria atenção especial é dada às mudanças de fase associadas à sílica cristalina devido principalmente às variações relativamente grandes de volume, à rapidez com que elas ocorrem e à presença quase que constante desse tipo de material nas chamadas cerâmicas tradicionais. Normalmente se o tamanho dos grãos é relativamente pequeno, o aparecimento de trincas é menos freqüente e a transformação é marcada pela presença de uma inflexão acentuada da curva dilatométrica. Se o tamanho dos grãos é relativamente grande, ou a mudança de volume associada com a transformação é considerável, a probabilidade de que apareçam microtrincas no interior do corpo aumenta. Essas microtrincas permitem o alívio da tensão provocada pela transformação o que geralmente leva a uma diminuição da intensidade com que o efeito é registrado pelo dilatômetro^{1,3,12}.

A Expansão Térmica das Cerâmicas Tradicionais

Valores típicos de α para alguns produtos cerâmicos são apresentados na Tabela 1.

A maioria dos produtos cerâmicos contém várias fases, mas são nomeados segundo o seu principal constituinte, assim, por exemplo, a porcelana denominada esteatita contém, além da fase esteatita, várias outras que influenciam consideravelmente as suas propriedades.

Portanto, a formulação da massa da porcelana esteatita não é simplesmente uma receita a ser copiada de um livro, mas sim uma combinação balanceada de matérias-primas

Tabela 1. Valores típicos de α para alguns produtos cerâmicos³.

Material	$\alpha \times 10^7 \text{ K}^{-1}$ de 25 °C a	500 °C	1000 °C
Porcelanas e produtos a base de argila			
Porcelanas-silício		40-70	50-80
Porcelanas-cristobalita		60-80	60-80
Porcelanas aluminosas		60-80	60-80
Esteatitas		60-90	60-100
Forsterita porosa		80-100	80-100
Forsterita densa		90-110	90-110
Cordierita		20-40	20-45
Refrat. eletr. poroso		20-40	25-40
Cerâmicas mulita		50-70	50-70
Óxidos			
Alumina 99%		74	80
Alumina 95%		70-76	80-83
Cordierita		10-15	18-25
Magnésia		100-120	110-130
Mulita		46	52
Espinélio		76	84
Zircônia (estab.)		90-100	110-130
Não-óxidos			
Nitreto de Si		27	33
Carbeto de Si		39	46
Carbônio vítreos		28-30	30-32
Carbônio grafite		20-40	30-50
Vidros			
Vidro de janela		90	90
Pyrex borossilicato		25-35	-
Sílica vítrea		5,2	5,0

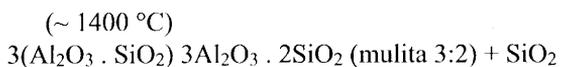
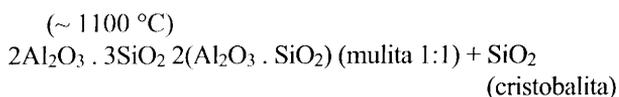
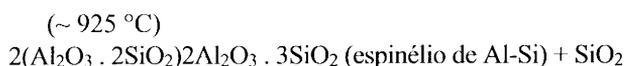
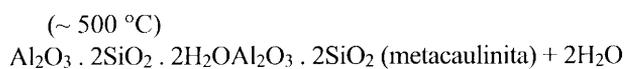
que permita a execução a contento de todas as operações necessárias para sua fabricação e que, pela formação das fases desejadas durante a queima, confira ao produto final as propriedades almejadas dentro de condições economicamente favoráveis. Neste caso específico, a fase esteatita deverá estar presente em quantidade significativa e as propriedades do produto final refletirão a sua influência.

Se por qualquer motivo as fases desejadas não se formarem as propriedades do produto final serão diferentes das propriedades típicas desse tipo de produto. Esse desvio não necessariamente implica em propriedades piores, tendo em vista as aplicações almejadas.

Tabela 2. Valores de α para algumas fases cristalinas comumente encontradas em revestimentos cerâmicos^{2,8,19}.

	Fase	Fórmula	$\alpha \times 10^7$ (°C ⁻¹)
α Elevados	Quartzo	SiO ₂	120
	Forsterita	Mg ₂ SiO ₄	98
	Pseudowolastonita	CaSiO ₃	96
	Hematita	Fe ₂ O ₃	94
	Coríndon	α - Al ₂ O ₃	88
	Magnetita	Fe ₃ O ₄	87
	Espinélio	MgAl ₂ O ₄	84
α Médio	Clinoenstatita	MgSiO ₃	82
	Gehlenita	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	80
	Diopsídio	CaMg(Si ₂ O ₆)	68
α Baixo	Mulita	2SiO ₂ . 3Al ₂ O ₃	53
	Anortita	Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)	43
	Cordierita	Mg ₂ Al ₃ (Al ₃ (AlSi ₅ O ₁₈))	11

A maioria das fases apresentadas na Tabela 2 não estão presentes nas matérias-primas com que se formula a massa mas são formadas como uma consequência das transformações sofridas pelas mesmas durante a queima e/ou de reações entre elas. O principal argilomineral do caulim, por exemplo, é a caulinita, cuja fórmula química pode ser expressa como: Al₂O₃ . 2SiO₂ . 2H₂O. Durante o aquecimento, a caulinita sofre uma série de transformações que podem ser resumidamente expressas da seguinte forma²⁰:



A fase denominada metacaulinita é uma fase amorfa, ou seja, a saída das moléculas de água que faziam parte da sua estrutura destruíram o arranjo ordenado que caracteriza as estruturas cristalinas. Processo semelhante ocorre com os demais argilominerais. Um outro aspecto importante nessa seqüência de reações é o fato de que todas as reações, com exceção da que ocorre a aproximadamente 500 °C, levam à formação de SiO₂.

As fases amorfas geralmente apresentam coeficientes de expansão térmica (α) relativamente baixos e as fases cristalinas e vítreas apresentam comportamentos muito variados. As argilas que formam mulita durante a queima não apresentam dilatações térmicas muito elevadas, pois, como mostra a Tabela 2, o α da mulita é relativamente baixo. Os argilominerais podem ser ordenados quanto a sua tendência para a formação de mulita durante a queima da seguinte maneira²²:

Caulinita > Illita > Montmorilonita

Portanto o α de uma formulação aumenta ao diminuir-se o caráter caulínico da fração argilosa e torná-lo mais ílítico e/ou montmorilonítico. Há de considerar-se ainda o fato de que as argilas contendo elevados teores de illita e/ou montmorilonita geralmente também contém consideráveis teores de álcalis, principalmente sódio e potássio. Durante a queima esses álcalis reagem com os próprios argilominerais e formam fases vítreas alcalinas de elevado coeficiente de expansão térmica, aumentando assim ainda mais o α da peça queimada²².

Metodologia

Com base na literatura e experiências anteriores optou-se por estudar os efeitos da:

- pressão de compactação e
- temperatura de queima.

Como pode ser visto em Resultados e Discussão, uma série de outras características serão afetadas como uma decorrência da variação dessas duas condições de processamento.

Composição da massa

A composição da massa utilizada pode ser considerada típica para a fabricação de produtos classificados pela Norma ISO 13006-2/93, como BIII. A composição química das matérias-primas utilizadas é apresentada na Tabela 3 e a composição da massa na Tabela 4.

Tabela 3. Composição química das matérias-primas utilizadas (% mássica).

Matéria-prima	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
argila a	4,55	77,35	14,29	0,82	0,94	0,48	0,21	1,12	0,07
argila b	12,06	52,28	30,38	2,77	1,00	0,90	0,31	0,25	0,04
argila c	7,95	66,77	21,51	0,43	1,14	0,63	0,22	1,09	0,06
caulim	12,00	48,45	33,48	0,37	2,29	0,35	0,77	1,94	0,09
Biscoito	-	63,40	19,81	0,92	1,54	7,37	5,27	0,98	0,31
Dolomita	44,77	2,64	0,93	0,09	0,29	29,61	21,35	0,06	0,07

Condições padronizadas de preparação da massa

A partir da dosagem das composições, seguiu-se a mistura/moagem a úmido em moinho de bolas sob as condições: massa do material seco = 300 g, quantidade de água adicionada 160 ml; defloculante silicato de sódio C-224 1,8 g (0,6%); meios de moagem, bolas de alumina e densidade da barbotina de aproximadamente 1,46 g/cm³.

O tempo de moagem foi variado de tal forma que o resíduo em malha ABNT325 fosse sempre de $5 \pm 1\%$. Após a moagem as suspensões foram secas em estufa a 110 °C por um tempo médio de 16 h. Em seguida, as massas foram desaglomeradas em almofariz até passarem em peneiras ABNT 48 e 80 (aberturas 0,295 e 0,177 mm, respectivamente).

Os pós foram então umidificados até 7% de umidade, em relação à massa seca, misturados inicialmente em recipiente plástico e, posteriormente, passados através de peneira grossa por várias vezes, a fim de homogeneizar a mistura e granular a massa. As massas umidificadas e granuladas foram mantidas em sacos plásticos fechados por 48 h para homogeneizar a distribuição da umidade.

A etapa seguinte foi a prensagem, para a qual se utilizou prensa hidráulica manual da marca Schwing-Siwa, com uma capacidade de carga de 15 ton. Os corpos de prova, na forma de barrinhas, foram confeccionados a partir de 10 g da massa granulada e úmida em molde de aço com cavidade de 7 x 1 cm. A pressão de compactação padrão foi fixada

Tabela 4. Composição da massa.

Matéria-prima	Proporção (% mássica)
Argila a	4
Argila b	18
Argila c	38
Dolomita	15
Caulim	17
Biscoito	8

em 280,7kgf/cm² (P*). Após a prensagem, as barrinhas foram secas ao ar por 3 dias.

A seguir os corpos de prova foram pesados (Ohaus TP-200 Precision Plus) com precisão de 0,001 g e as suas dimensões medidas com o auxílio de um paquímetro. Para a medida da largura e altura, foram feitas 3 medições por barrinha: uma central e as outras nas extremidades e calculou-se as larguras e alturas médias. A partir desses resultados, calculou-se a **densidade aparente a verde (Dv)**. Os resultados de Dv apresentados são sempre a média dos valores obtidos para 20 amostras.

A etapa seguinte foi a secagem das barrinhas em estufa a 110 °C por, no mínimo, 24 h ou até peso constante. Os corpos secos foram novamente pesados e suas dimensões medidas e calculou-se então as suas **densidades aparentes a seco (Ds)** e a **retração linear de secagem (RLs)**. Os resultados de Ds e RLs apresentados são sempre a média dos valores obtidos para 20 amostras. Alguns desses corpos de provas foram utilizados para a determinação da **Expansão Térmica Irreversível (ETI)**, por dilatométrie, e outros para a carga de ruptura a flexão, em três pontos, a partir da qual calculou-se o **módulo de ruptura a flexão a seco (MRFs)**. Os resultados de MRFs apresentados são sempre a média dos valores obtidos para, no mínimo, 5 amostras. Os corpos de prova secos restantes foram queimados em forno (EDG 3000-3p), com uma velocidade de aquecimento de 12 °C/min até a temperatura máxima de queima, sendo essa temperatura mantida constante por 30 min, após o que as amostras foram resfriadas dentro do forno desligado. Os resultados de uma série de ensaios preliminares levaram a se fixar a **temperatura máxima padrão (T*)** em 1130 °C.

As amostras queimadas foram então medidas e pesadas novamente. Com base nesses resultados calculou-se a **retração linear de queima (RLq)**. Os resultados, de RLq apresentados são sempre a média dos valores obtidos para 20 amostras. Pelo método usual determinou-se também a **absorção de água (AA)**. Os resultados de AA apresentados são sempre a média calculada a partir dos resultados individuais de 14 amostras. Em seguida foram medidas as carga de ruptura a flexão, em três pontos; e calculados os correspondentes **módulos de ruptura a flexão dos corpos de prova queimados (MRFq)**. Os resultados de MRFq apresentados são sempre a média dos valores obtidos para, no mínimo, 7 amostras. Para corpos de prova selecionados, foram ainda determinadas a **expansão térmica reversível (ETR)** e identificadas as fases cristalinas presentes por **difração de raios-X (DRX)**.

Devido a particular importância da dilatométrie e difração de raios-X, para o desenvolvimento deste trabalho, apresenta-se a seguir um detalhamento das condições utilizadas para esses ensaios. Com relação aos demais, uma descrição detalhada dos mesmos pode ser encontrada em Marino².

Dilatométrie das amostras cruas (ETI) e queimadas (ETR)

Os ensaios dilatométricos foram realizados em dilatómetro com registrador automático Orton, Edward Orton Ceramic Foundation, periodicamente calibrado, utilizando taxa de aquecimento de 5,25 °C/min.

As normas ASTM C372-88⁶ e CE 02:002:10:14⁷ descrevem o uso do dilatómetro para determinação do coeficiente de expansão térmica linear de revestimentos cerâmicos.

Os corpos de prova com forma de barra devem possuir extremidades planas, paralelas entre si e perfeitamente perpendiculares ao comprimento. As dimensões devem ser adequadas ao equipamento, no caso, 1 polegada de comprimento (= 2,54 cm).

Antecedendo os ensaios, as amostras foram secas em estufa a 110 °C e esfriadas até a temperatura ambiente em dessecador.

Para todas as variações de processo estudadas, foram realizados ensaios dilatométricos dos corpos verdes e queimados, visando um conhecimento completo das variações dimensionais apresentadas pelos corpos de prova durante o aquecimento e resfriamento.

Os resultados fornecidos pelo dilatómetro são registrados como curvas de porcentagem de expansão linear em função da temperatura. O coeficiente de expansão térmica linear pode ser calculado para qualquer intervalo de temperatura, T1 a T2, utilizando-se a equação (4):

$$\alpha_{(T_1 - T_2)} = \left[\frac{(0.01 \times P)}{(T_2 - T_1)} \right] \times M \quad (^\circ\text{C}^{-1}) \quad (4)$$

onde: P = porcentagem de expansão medida entre T2 e T1;

M = multiplicador de expansão que corresponde a correção de fundo de escala ou, em alguns aparelhos, ao seu fator de correção das medidas.

Devido às características de comportamento, a curva total foi subdividida em faixas de temperaturas onde efetuou-se o cálculo do coeficiente de expansão dos corpos queimados. As faixas escolhidas para este estudo são mostradas na Tabela 5.

Difração de raios-X

Os ensaios de difrações de raios-X foram realizados em difratômetro Rigaku-Rotaflex modelo RU 200B. As fases presentes e as áreas dos picos de difração foram obtidas com o auxílio do *software* de avaliação *Qualitative Analysis Program, D/max-B, v.3.00*.

Na identificação das fases presentes também foram utilizadas as fichas de identificação, *Powder Diffraction File- Inorganic Volume, Search Manual, e Inorganic Phases*. As fichas foram utilizadas inicialmente para a

Tabela 5. Faixas de temperatura para as quais foram calculados os coeficientes de expansão térmica (α).

Coeficientes de Expansão Térmica	Faixas de Temperatura
α_1	100-500 °C
α_2	500-650 °C
α_3	650-1000 °C
α_T	100-1120 °C

Phases. As fichas foram utilizadas inicialmente para a seleção dos componentes de presença possível e, a seguir, para certificação, o programa de avaliação do Rigaku-Rotaflex.

A partir das fases identificadas, procedeu-se a análise semi quantitativa com as porcentagens relativas de cada fase, que foram obtidas admitindo-se que a área (altura x largura a altura) de cada fase esta relacionada com sua concentração na amostra. Dessa forma, a soma das áreas de cada fase representa a amostra como um todo e a porcentagem relativa de cada fase foi obtida em relação a esta soma.

Os resultados representam, portanto, não as concentrações de fases nas amostras, mas a porcentagem de área relativa, mostrando o comportamento semi quantitativo das fases presentes nas amostras estudadas.

Tal método é mencionado^{19,14} e utilizado em diversos trabalhos^{9,10}, para efeito da análise semi-quantitativa de uma mistura de fases em amostras sob a forma de pó.

As amostras submetidas a difração foram preparadas na forma de pó, malha ABNT 200 (abertura 0,074 mm), pela trituração dos corpos queimados e compactadas no porta amostra adequado.

A velocidade de varredura do goniômetro utilizada foi de 4°/min, num intervalo de 10° a 120°. O comprimento de onda de raios-X utilizado foi de $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

Variáveis de processamento adotadas para este estudo

Os valores escolhidos para as variáveis **pressão de compactação (P)** e **temperatura de queima (T)** a serem utilizadas neste estudo são apresentadas nas Tabelas 6 e 7. Os valores correspondentes a **P*** e **T*** correspondem aos valores estabelecidos como padrões para a composição apresentada na Tabela 4, tendo em vista as características exigidas pela Norma Técnica ISO 13006-2/93 para os produtos classificados como BIII.

Resultados e Discussão

Efeito da pressão de compactação

A Tabela 8 mostra os valores obtidos para a densidade aparente dos compactos verdes (Dv) e secos (Ds) para as

Tabela 6. Pressões de compactação utilizadas neste estudo.

Indicação	P1	P2	P*	P3	P4
Pressão (kgf/cm ²)	142,8	214,3	280,7	357,1	428,6

Tabela 7. Temperaturas de queima utilizadas neste estudo.

Indicação	T1	T2	T*	T3	T4
Temperatura de Queima (°C)*	1110	1120	1130	1140	1150

diferentes pressões de compactação. Como era de se esperar, Dv e Ds aumentam com o aumento da pressão.

Resultados de trabalhos anteriores¹⁸ indicam que um número infinito de combinações da pressão de compactação e umidade podem levar o compacto a um mesmo valor de Ds e que compactos com a mesma composição e Ds apresentam o mesmo comportamento durante a queima, independentemente da pressão e umidade utilizadas. Assim sendo, optou-se por utilizar para a análise dos resultados obtidos os valores de Ds e não da pressão de compactação propriamente dita.

As Figs. 1 e 2 apresentam a variação das características AA e RLq, e do MRFq, respectivamente, para corpos de prova com diferentes Ds queimados a 1130 °C.

Como se pode observar na Tabela 8 e Fig. 1, o aumento da pressão de compactação resultou em um aumento de Ds que, por sua vez, provocou uma diminuição considerável da RLq e AA. Como mostra a Fig. 2, o MRFq está diretamente relacionado a AA. Por outro lado, uma variação significativa da RLq levará a uma variação do tamanho das peças. Portanto, considerando que, tanto as propriedades mecânicas como as características dimensionais dos revestimentos cerâmicos estão intimamente ligadas à qualidade dos mesmos, os resultados obtidos evidenciam a importância fundamental de se minimizar a variação de Ds.

A Fig. 3 mostra as curvas de expansão térmica irreversíveis (ETI) correspondentes a compactos com diferentes Ds. Como se pode observar o formato da curva se mantém praticamente inalterado, entretanto, como era de se esperar, a retração total aumenta com a diminuição de Ds. Uma análise detalhada das reações responsáveis pelo formato das curvas mostradas na Fig. 3 pode ser encontrada em Marino² e será apresentada na Parte III desta série.

No que se refere ao objetivo específico desta parte do estudo, os resultados obtidos indicam que, muito embora o aumento da pressão de compactação resulte em uma redução considerável da RLq e AA, esta variação parece não afetar as reações que ocorrem durante a queima. O fato de que as amostras com menor Ds apresentaram maior RLq é uma decorrência do maior volume de espaços vazios entre as partículas presentes nestes compactos. As forças de capilaridade, geradas pela presença de uma fase líquida formada nas temperaturas mais elevadas do ciclo de quei-

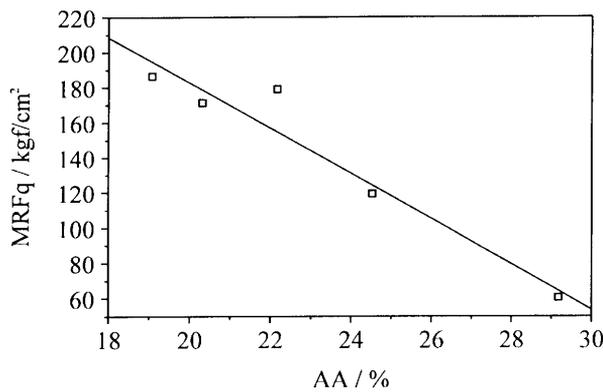


Figura 1. Variação da retração linear de queima (RLq) e absorção de água (AA) com a densidade aparente do compacto seco (Ds).

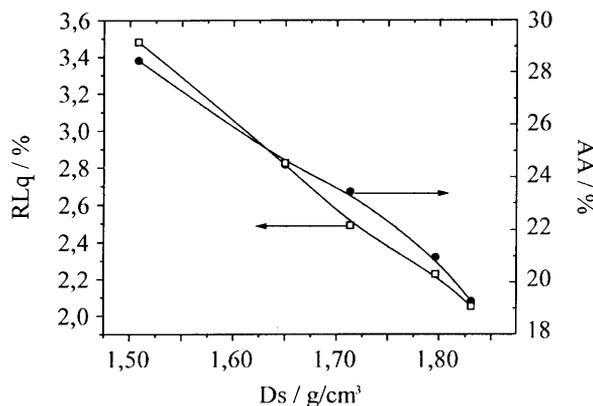


Figura 2. Variação do módulo de ruptura a flexão (MRFq) com a absorção de água (AA) de corpos de prova queimados a 1130 °C, obtidos a partir de compactos com diferentes densidades aparentes (Ds).

ma, levarão, genericamente falando, a uma aproximação das partículas tão maior quanto mais distantes elas estiverem umas das outras. Assim sendo, era de se esperar que compactos com Ds menores apresentassem maiores valores de RLq, como observado.

A Tabela 9 e a Fig. 4 apresentam resultados que buscam identificar a influência da variação da AA, provocada em decorrência da variação de Ds sobre os coeficientes de expansão térmica, calculados para vários intervalos de temperaturas, de corpos de prova previamente queimados a 1130 °C.

Quando se considera os valores de α_T , calculados para o intervalo de 100 a 1120 °C, como mostra a Fig. 5, pode-se observar que o aumento da AA, provocado por uma diminuição da pressão de compactação e conseqüentemente de Ds, leva a um ligeiro aumento do coeficiente de expansão térmica. Um aumento de aproximadamente 10% da AA levou a um aumento do α de aproximadamente 6.10^{-7} . É importante ressaltar que variações da AA dessa ordem de magnitude não são comuns em indústrias do setor de reves-

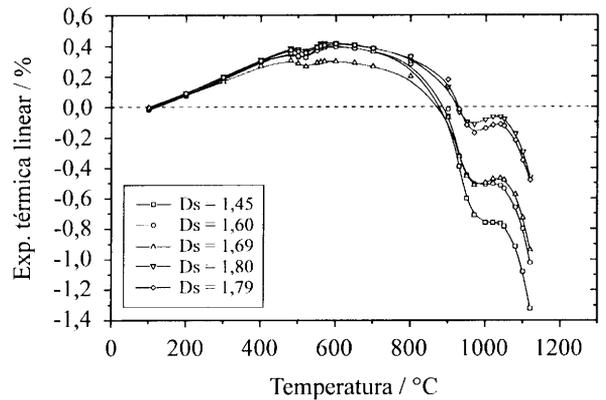


Figura 3. Expansão térmica linear irreversível (ETI) de compactos com diferentes densidades aparentes (Ds).

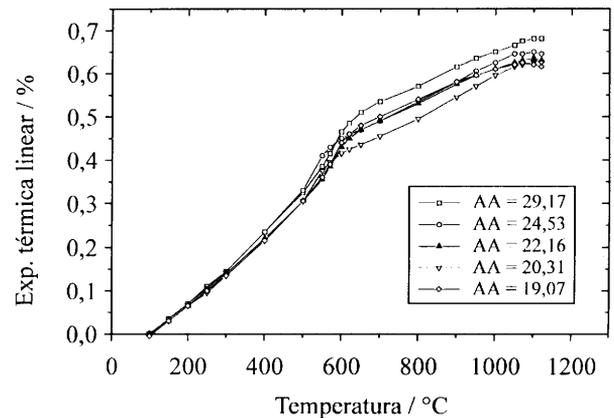


Figura 4. Expansão térmica linear de corpos de prova com diferentes absorções de água (AA). Todos os corpos de prova previamente queimados a 1130 °C.

timentos cerâmicos. Se considerarmos, por exemplo, os efeitos de uma variação da AA entre 19 e 22%, segundo a Tabela 9, teríamos uma variação do α_T de aproximadamente $1 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Com base nesses resultados, pode-se concluir que, para as condições em que foi realizado este estudo, a pressão de compactação, a Ds e a AA, não afetam significativamente a expansão térmica dos materiais.

Uma vez que, como mostra a Fig. 5, o aumento da AA tende a aumentar o α_T , mesmo que este não seja tão significativo sob o ponto de vista industrial, vale a pena buscar explicações para essa tendência nos fundamentos apresentados anteriormente.

Na Fig. 6 a variação do coeficiente de expansão térmica com a AA é apresentado para vários intervalos de temperatura, com o intuito de se procurar identificar as razões que levaram ao comportamento apresentado na Figura 5. Como se pode observar, α_1 e α_3 praticamente não variaram com o aumento de AA. Entretanto, α_2 , que corresponde a região

Tabela 8. Densidade aparente dos compactos verdes (Dv) e secos (Ds) para diferentes pressões de compactação.

Pressão (kgf/cm ²)	142,8	214,3	285,7	357,1	428,6
Dv(g/cm ³)	1,532 ^{0,008}	1,670 ^{0,014}	1,730 ^{0,009}	1,819 ^{0,005}	1,857 ^{0,007}
Ds(g/cm ³)	1,508 ^{0,009}	1,650 ^{0,013}	1,713 ^{0,010}	1,796 ^{0,003}	1,831 ^{0,007}

*Os valores sobrescritos são o desvio-padrão dos resultados apresentados.

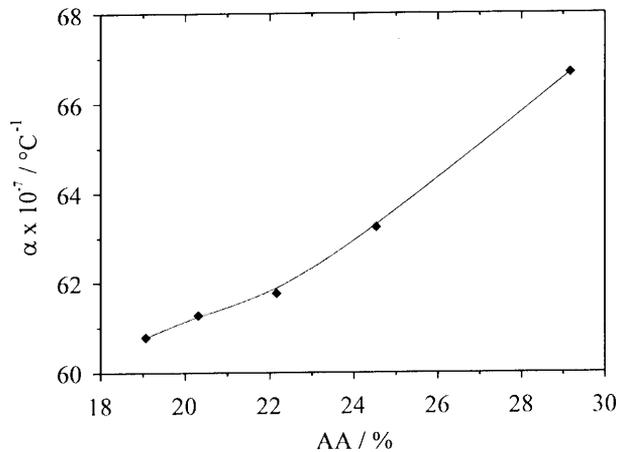


Figura 5. Variação do coeficiente de expansão térmica calculado para o intervalo de temperatura de 100 a 1120 °C (α_T) com a absorção de água (AA).

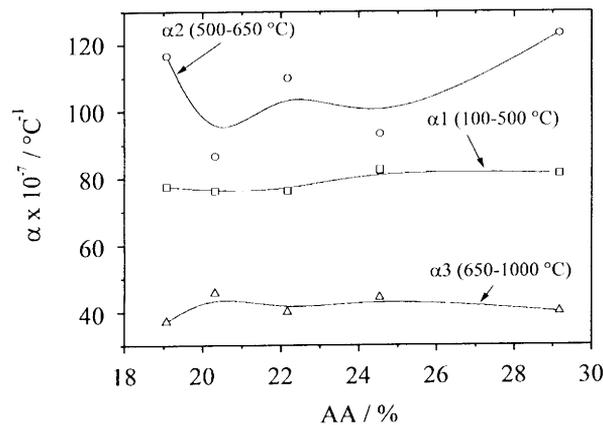


Figura 6. Variação dos coeficientes de expansão térmica linear (α), calculada para vários intervalos de temperatura, com a absorção de água (AA) de corpos de prova previamente queimados a 1130 °C.

da inversão polimórfica do quartzo, é que apresentou um certo aumento.

Como apresentado na Parte I²¹ desta série de trabalhos, a expansão térmica de um corpo sólido depende das fases presentes, da proporção entre elas e da microestrutura (porosidade e microtrincas). Se considerarmos que as fases e as proporções entre elas não variaram significativamente, pois a composição da massa e temperatura de queima foram as mesmas, a única explicação para a tendência de α_2

Tabela 9. Coeficientes de expansão térmica linear de corpos com diferentes AA.

AA(%) $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	29,17	24,53	22,16	20,31	19,07
α_1 (100-500 °C)	81,25	82,50	76,25	76,25	77,50
α_2 (500-650 °C)	123,33	93,33	110,00	86,67	116,67
α_3 (650-1000 °C)	40,00	44,29	40,00	45,71	37,14
α_T (100-1120 °C)	66,67	63,24	61,76	61,27	60,78

aumentar com o aumento de AA é a formação de microtrincas durante o aquecimento e/ou resfriamento.

A aplicação de pressões de compactação maiores levou a maiores densidades dos corpos verdes, portanto maior grau de empacotamento dos grãos. Com isto, aumentou-se o aprisionamento dos grãos de quartzo (que possuem elevada expansão térmica) pela matriz circundante, o que ocasionou durante o aquecimento/resfriamento a formação de microtrincas intergranulares, devidas às tensões térmicas geradas nos contornos dos grãos do quartzo. Estas trincas ao redor dos grãos de quartzo causam perda de contato e estes grãos não mais contribuem com a expansão policristalina, diminuindo o coeficiente de expansão durante a transformação α - β e ocasionando o comportamento de α_T .

Quanto menor for a AA (ou maior a densidade) menos espaço haverá na amostra para possibilitar o alívio das tensões térmicas durante o resfriamento e, conseqüentemente, mais propensa elas serão a geração de microtrincas. A presença de microtrincas leva ao abaixamento de α . Portanto, a explicação para o aumento de α_T com o aumento de AA seria o menor número de microtrincas formadas durante o resfriamento das amostras com maior AA.

Este comportamento provavelmente deve estar ligado ao elevado teor de quartzo livre presente nos corpos de prova (aproximadamente 64%, Tabela 12 para 1130 °C).

A variação dos dados obtidos, referentes ao coeficiente de expansão a diferentes pressões de compactação para os corpos queimados a uma mesma temperatura de queima, também pode ser notada no trabalho de Amorós⁵ para uma composição de pavimentos de baixa porosidade. Cabe destacar que a influência da porosidade sobre o α é mais pronunciado para corpos de alta porosidade^{3,11,12}.

Tabela 10. Características dos corpos de prova queimados em ciclos com mesma taxa de aquecimento e tempo de patamar mas diferentes temperaturas máximas. Os valores sobrescritos correspondem ao desvio padrão dos valores empregados para o cálculo da média.

Temperatura de Queima	1110 °C	1120 °C	1130 °C*	1140 °C	1150 °C
RLq(%)	1,80 ^{0,088}	1,99 ^{0,103}	2,67 ^{0,868}	2,84 ^{0,131}	3,68 ^{0,204}
AA(%)	22,81 ^{0,92}	22,95 ^{1,25}	22,16 ^{2,28}	20,60 ^{1,35}	17,18 ^{1,08}
RMF(kgf/cm ²)	148,51 ⁵	151,38 ¹¹	179,08 ²⁹	189,67 ¹³	213,95 ⁶

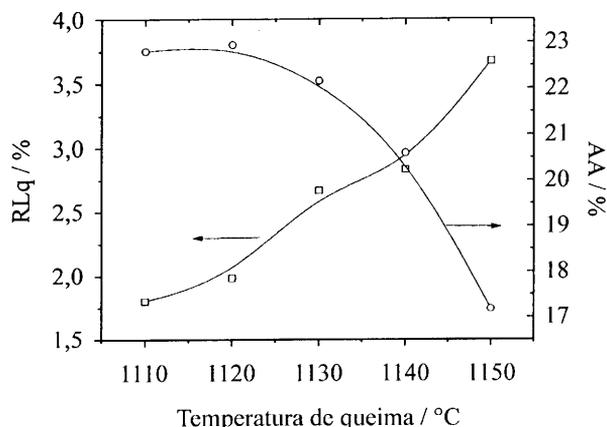


Figura 7. Variação da retração linear de queima (RLq) e da absorção de água (AA) com a temperatura de queima, conhecida como curva de gresificação.

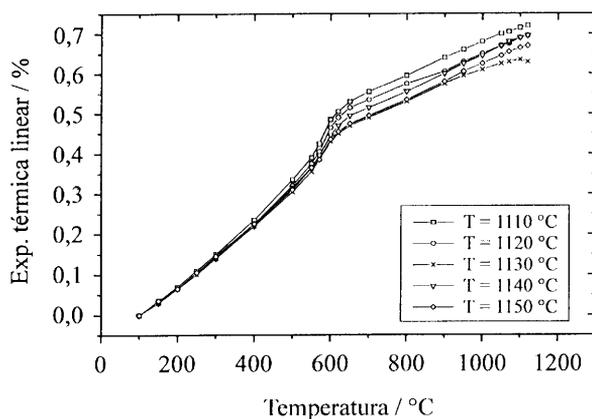


Figura 8. Expansão térmica linear de corpos de prova queimados utilizando-se diferentes temperaturas máximas.

Efeito da temperatura de queima

A Tabela 10 e Fig. 7 apresentam as características dos corpos de provas queimados em ciclos de queima com uma mesma taxa de aquecimento e tempo de patamar, mas com diferentes temperaturas máximas. Pode-se perceber que para temperaturas maiores que 1120 °C, a velocidade com que a AA diminui com o aumento da temperatura aumenta consideravelmente. O aumento da RLq com o aumento da temperatura não apresenta uma mudança de comportamento tão acentuada.

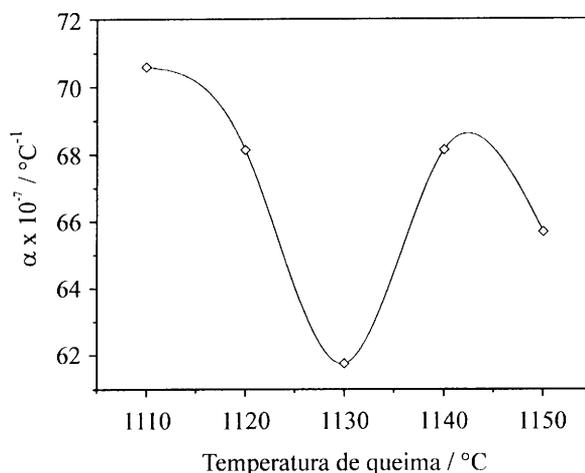


Figura 9. Variação do coeficiente de expansão térmica calculado para o intervalo de temperatura de 100 a 1120 °C com a máxima temperatura de queima.

A Tabela 11 e Fig. 8 apresentam, respectivamente, os coeficientes de expansão térmica e as curvas de expansão térmica reversível (ETR) correspondentes a amostras queimadas a diferentes temperaturas máximas de patamar. Os coeficientes de expansão térmica calculados a partir desses resultados para o intervalo de temperatura de 100 a 1120 °C é apresentado na Fig. 9.

Como mostra a Fig. 8, o comportamento dilatométrico de todos os corpos de prova pré-queimados a diferentes temperaturas praticamente não varia até a temperatura de 600 °C. Para temperaturas maiores que 600 °C, observa-se uma ligeira tendência de abaixamento da expansão térmica com o aumento da temperatura de queima.

Nas Figs. 9 e 10, assim como na Tabela 12, pode-se observar a variação de α para diferentes intervalos de temperatura. Os resultados da difrações de raios-X são apresentados na Tabela 13 e Fig. 11.

A anortita ($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$) é formada pela reação entre o quartzo (SiO_2) e o óxido de cálcio (CaO) proveniente, neste caso, da decomposição da dolomita. Portanto, era de se esperar que o aumento do teor de anortita levasse à diminuição do teor de quartzo, como confirmam os resultados apresentados na Fig. 10. Entretanto, os motivos que levaram essa reação a produzir o abaixamento do teor de anortita entre as temperaturas de 1120 e 1140 °C, neste

estudo, são desconhecidos. Essa variação, entretanto, é confirmada pela variação do teor de quartzo e os resultados das próprias dilatometrias. Uma possível explicação é que, como a reação de formação da anortita depende, além da composição da massa e da temperatura de queima, do número de pontos de contatos entre as partículas de quartzo e dolomita, e esta variável, por sua vez, depende de parâmetros como o tamanho e a distribuição de tamanho das partículas de ambos e das condições de moagem, durante o processamento alguma dessas variáveis, ou várias delas, podem ter variado e provocado o efeito observado na Fig. 9. De qualquer forma, vale ressaltar que a variação da intimidade da mistura entre os componentes da massa pode levar à mudança na proporção entre as fases presentes no produto final e isto pode afetar profundamente as propriedades do mesmo.

Como mostra a Fig. 10 o único coeficiente de expansão parcial que apresenta uma variação significativa com o aumento da temperatura de queima é o α_2 (500-650 °C). Pode-se perceber entretanto que a variação de α_2 é suficiente para influenciar consideravelmente o α_T , como mostra a Fig. 9. O α_2 é determinado principalmente pela expansão causada pela transformação polimórfica do quartzo e, portanto, depende do teor de quartzo presente na amostra. Portanto a variação de α_T com a temperatura de queima, apresentado na Fig. 9, pode ser explicado, com base no princípio da Eq. 1, de Turner, como resul-

Tabela 11. Coeficientes de expansão térmica linear de corpos queimados em ciclos de queima com a mesma taxa de aquecimento e tempo de patamar mas diferentes temperaturas máximas.

Temperatura de queima	1110 °C	1120 °C	1130 °C	1140 °C	1150 °C
$\alpha_1(100-500 \text{ }^\circ\text{C})$	83,75	80,00	76,25	78,75	77,50
$\alpha_2(500-650 \text{ }^\circ\text{C})$	130,00	130,00	110,00	120,00	110,00
$\alpha_3(650-1000 \text{ }^\circ\text{C})$	42,86	38,57	40,00	42,86	42,86
$\alpha_T(100-1120 \text{ }^\circ\text{C})$	70,59	68,14	61,76	68,14	65,69

Tabela 12. Identificação e análise semi quantitativa das fases presentes nos corpos de prova queimados a diferentes temperaturas.

Temperatura de queima	1110 °C	1120 °C	1130 °C	1140 °C	1150 °C
Quartzo	81,3	76,1	64,0	70,0	63,4
Mulita	5,8	6,7	8,1	4,6	5,7
Anortita	9,2	10,3	18,3	15,2	20,8
Periclásio	3,7	3,1	3,5	4,0	4,1
Clinoestatita	0	3,8	2,5	3,2	3,0
Diópsido	-	0	3,6	3,0	2,9

tante da variação dos teores de quartzo e anortita, como mostra a Fig. 11. Pode-se observar que o aumento da temperatura de queima, até 1130 °C, resulta em um abaixamento considerável do α_T . Este comportamento é compatível com os resultados apresentados na Figura 11 onde, para temperaturas menores que 1130 °C, o aumento da temperatura levou a uma diminuição do teor de quartzo ($\alpha = 120 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) e aumento do teor de anortita ($\alpha = 43 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). De 1130 a 1140 °C, observa-se um aumento de α_T como consequência do aumento da proporção de quartzo (e diminuição da anortita), auxiliado pelo decréscimo da porosidade (AA).

Passando de 1140 para 1150 °C, uma nova queda de α_T é observada como uma consequência do decréscimo da quantidade de quartzo presente e respectivo aumento de anortita e, talvez, auxiliado pelo aumento do tamanho de grão, que geralmente acompanha o aumento da temperatura

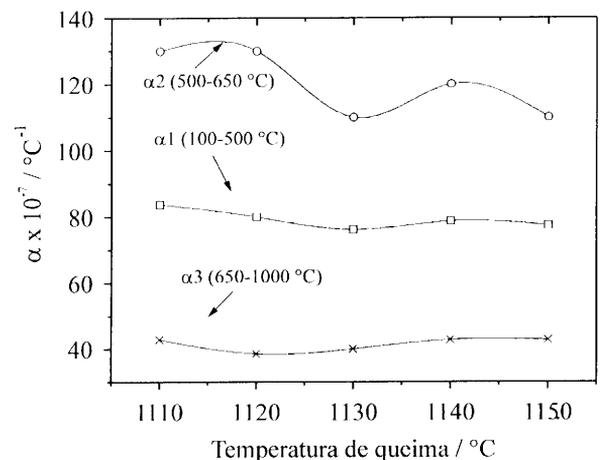


Figura 10. Variação do coeficiente de expansão térmica (α), calculado para diferentes intervalos de temperatura, de corpos de prova previamente queimados a diferentes temperaturas máximas.

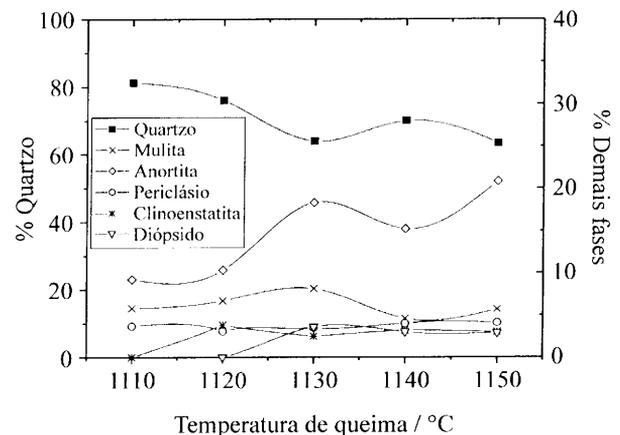


Figura 11. Variação semi quantitativa das fases cristalinas presentes nos corpos de prova queimados a diferentes temperaturas máximas.

de queima. Aqui o efeito da diminuição da AA parece ter sido suplantado pelo das fases presentes.

Outros efeitos decorrentes do aumento da temperatura de queima que também podem ter influenciado a expansão térmica observada são:

1. decréscimo da quantidade de poros e microtrincas que aumentam o α_T e
2. aumento do tamanho dos grãos com a temperatura que tende a diminuir o coeficiente de expansão.

Em vista do exposto acima, em concordância com Amorós⁵, o efeito do aumento da temperatura de queima sobre o coeficiente de expansão de térmica de revestimentos cerâmicos é fundamentalmente uma consequência da somatória de dois fatores que têm efeitos opostos:

1. a diminuição do teor de quartzo que leva à diminuição de α_T e
2. a diminuição do número de microtrincas e do tamanho dos grãos de quartzo, que leva ao aumento de α_T .

Conclusões

- O aumento da pressão de compactação diminui a retração linear de queima, a absorção de água e a expansão térmica linear total, entretanto, para as variações normalmente encontradas na indústria, este último efeito é relativamente pequeno.
- A expansão térmica dos materiais cerâmicos é fortemente afetada pela natureza das fases presentes e a proporção entre elas.
- O aumento da temperatura de queima aumenta a retração linear de queima e ocasiona uma tendência à diminuição da expansão térmica total, embora certas regiões apresentem alguma recuperação.

Bibliografia

1. Kingery, W.D., "Introduction to Ceramics", John Wiley and Sons, 2ª ed., 1976.
2. Marino, L.F.B. "Estudo da Expansividade de Revestimentos Cerâmicos Porosos Segundo Composição Mineralógica, Pressão de Compactação e Temperatura de Queima.", Dissertação de Mestrado, UFSCar, nov. 1997.
3. Morrel, R. "Handbook of Properties of Technical & Engineering Ceramics", Part One: "An Introduction for the Engineer and Designer", Ed. HMSO, London, 1ª ed, 1989.
4. Jones, J.T.; Berard, M.F. "Ceramics Industrial Processing and Testing", The Iowa University Press, Ames, Iowa, 1972.
5. Amorós, J.L.; Belda, A. "Expansion Térmica de Piezas de Pavimento Cerámico Gresificado. Influencia de las Variables de Prensado y de la Temperatura de Cocción", *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **1992**, 31, 2, 104-114.
6. ASTM C 372-88, "Standard Test Method For Linear Thermal Expansion of Porcelain Enamel and Glaze

- Frits and Fired Ceramic Whiteware Products by the Dilatometer Method".
7. CE 02:002:10:14, "Placas Cerâmicas para Revestimento Determinação da Dilatação Térmica", ISO 13006.
 8. Amorós, J.L.; Blasco, A.; Carceller, J.V.; Sanz, V. "Acordo Esmalte-Soporte (II). Expansion Térmica de Soportes e Esmaltes Cerâmicos", *Técnica Cerámica* **179**, 644-657.
 9. Garcia, F.G.; Ramos, G.G.; Acosta, V.R.; Rodriguez, M.G. "Arcillas Empleadas en la Fabricacion del Azulejo Artístico de Sevilla. Propiedades y Transformaciones por coccion. I. Materiales que Contienen Carbonato de Calcio", *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **1988**, 4, 27, 215-223.
 10. Alarcón, J.; Guillem, C.; Ghillem, M.C. "Action of Calcium Carbonate as Mineralizer of Porcelain Bodies for Casting", *Interceram*, nº 4, 1984, 37-39.
 11. Boch, P.; Glandus, J.C., "Porosity Effects on Mechanical Properties of Ceramics", *Interceram*, nº 3, 1984, 37-40.
 12. Boch, P.; Glandus, J.C. "Porosity Effects on Mechanical Properties of Ceramics", *Interceram*, nº 3, 1983, 33-36.
 13. Klug, H.P.; Alexander, L.E. "X-ray Diffraction Procedures - For Polycrystalline and Amorphous Materials", John Wiley and Sons, 2ª ed., 1974, cap. 7.
 14. Sorrel, C.A. "Phase Analysis", *Engineered Materials Handbook*, vol. 4, Ceramic and Glasses, ASM International, 1991, 557-563.
 15. "Powder Diffraction File, Inorganic Volume", Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS, 1974.
 16. "Powder Diffraction File, Inorganic Phases", JCPDS, International Centre for Diffraction Data, 1980.
 17. "Powder Diffraction File, Search Manual, Inorganic Compounds, Fink Method", **JCPDS**, 1976.
 18. Quinteiro, E.; Paula, G.R.; Marino, L.F.B.; Castral, J.; Santos, L.A.; Boschi, A.O. "Influência da Densidade e Estrutura Porosa de Compactos após Secagem Sobre as Características Físicas de Revestimentos Cerâmicos Queimados", *Anais do 41º Congresso Brasileiro de Cerâmica*.
 19. Ahrens, t.j. "Mineral Physics and Crystallography", American Geophysical Union, ed. 1995.
 20. Santos, P.S. "Tecnologia de Argilas", volume 1- Fundamentos, Edgard Blucher, ed. 1975.
 21. Marino, L.F.B.; Boschi, A.O. "A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos Parte I: Introdução, Aplicações e Composição da Massa", *Cerâmica Industrial* **1998**, 1/2, 3.
 22. Barba, A.; Beltrán, V.; Feliu, C.; García, J.; Ginés, F.; Sánchez, E, e Sanz, V. "Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas" Editado Instituto de Recnología Cerámica, Espanha, 1997.