

A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos

Parte III: Efeitos da Adição de Calcita

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, CP 676, 13565-905 São Carlos - SP,

fone: (016)260-8250 ramal 2043; e-mail daob@power.ufscar.br

Resumo: Estudou-se os efeitos da adição de carbonato de cálcio sobre a expansão térmica de uma composição típica de revestimentos classificados pela norma ISO 13006-2/93, como BIII. A introdução de calcita às massas de revestimento leva a formação de novas fases (como anortita, guelenita e wolastonita) e aumenta a porosidade, dessa forma, altera sua expansão térmica. Os resultados obtidos indicam que o coeficiente de expansão térmica linear total é aumentado através de baixas (até 5%) adições de calcita e abaixa para teores mais elevados que a retração linear de queima diminui com a adição crescente até o teor de 20%.

Palavras-chave: *expansão térmica, calcita, revestimento cerâmico*

Introdução

Dando seqüência à série de artigos que visa contribuir para um melhor controle da expansão térmica de materiais cerâmicos, inicia-se com o presente trabalho a etapa que leva em consideração os fatores relacionados à composição da massa que afetam a expansão térmica.

O objeto de estudo do presente trabalho foram os efeitos da adição de calcita sobre as propriedades de um revestimento cerâmico poroso, principalmente a expansão térmica. Em trabalhos futuros serão apresentados os efeitos das adições de dolomita e talco.

Cabe destacar que em todos os trabalhos desta série a composição básica do suporte assim como as condições de processamento foram fixadas para que os resultados pudessem ser comparados.

Também como os efeitos da composição da massa estão sujeitos às condições de fabricação, fixaram-se todas as condições de processamento sendo assim a única variável é a composição da massa, sob a forma da quantidade de carbonato adicionado.

A expansão térmica dos materiais cerâmicos polifásicos é conseqüência da expansão de cada uma das fases presentes, da proporção entre elas e da microestrutura (porosidade, microtrincas, anisotropia). Assim o coeficiente de expansão é resultado da somatória dos produtos dos coeficientes de expansão de cada fase presente pela

sua fração volumétrica, somados aos efeitos de microestrutura¹⁻³.

Portanto, não é propriamente a adição desta ou daquela matéria-prima que leva ao aumento ou diminuição do coeficiente de expansão térmica do material mas sim as fases que as mesmas formam ao reagir com os outros componentes da massa durante a queima e os efeitos causados na microestrutura. Deste modo, o que é observado para uma determinada massa não necessariamente ocorre da mesma forma em uma outra que utilize matérias-primas diferentes.

Metodologia

Composição da massa

As composições químicas das matérias-primas utilizadas são apresentadas na Tabela 1. O produto escolhido para que se pudesse definir a composição base é classificado pela norma ISO 13006-2/93, como BIII. As matérias primas escolhidas são utilizadas industrialmente na fabricação desse tipo de produto.

As composições industriais para esse tipo de produto geralmente possuem entre 10 e 15% de calcita e/ou dolomita. No presente trabalho, para que se pudesse estudar os efeitos da adição de calcita, adotou-se como formulação básica para o suporte uma composição sem a presença dessa matéria-prima (C0, na Tabela 2).

Tabela 1. 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
calcita	41,7	1,30	2,28*		0,014	54,11	0,95	0,03	0,09

* Al₂O₃ + TiO₂

Tabela 2. Composições das massas estudadas expressas em porcentagem mássica. O número utilizado nas siglas que identificam as formulações representam a porcentagem de calcita.

Composição	C0	C5	C10	C15	C20	C25
argila a	4,71	4,47	4,24	4	3,76	3,53
argila b	21,18	20,12	19,06	18	16,94	15,88
argila c	44,7	42,47	40,24	38	35,76	33,53
caulim	20	19	18	17	16	15
biscoito	9,41	8,94	8,47	8	7,53	7,06
Calcita	0	5	10	15	20	25

Condições padronizadas de preparação da massa

O procedimento experimental utilizado na preparação dos corpos-de-prova assim como a caracterização dos mesmos já foram apresentados anteriormente¹⁻³.

Resultados e Discussão

Características dos compactos crus

As características das amostras antes da queima, densidade aparente a seco (Ds), retração linear de secagem (RLs) e resistência mecânica a flexão (RMFs), das diversas composições estudadas são apresentadas na Tabela 3.

A RLs, como era de se esperar, diminuiu com o aumento do teor de calcita.

A RMFs aumentou para adições de até 5% de calcita e para teores maiores diminuiu. Tal comportamento pode ser explicado pelo feito da calcita sobre o empacotamento das partículas.

As curvas de expansão térmica linear irreversíveis (ETI) dos compactos são apresentadas na Fig. 1. Pode-se notar que todas as composições apresentaram curvas dilatométricas semelhantes com relação a forma e tendências em todo o intervalo de temperaturas estudado.

Acompanhando a curva da composição sem calcita (C0), observa-se inicialmente um comportamento linear de expansão até cerca de 500 °C, seguida de uma inflexão entre 500 e 650 °C causada pela transformação do quartzo

$\alpha \Rightarrow \beta$. A seguir, a partir de 600 °C ocorre uma retração causada pela transformação da caulinita em metacaulinita com a perda de água estrutural. Essa retração é menor para as composições com calcita. Posteriormente, a partir de aproximadamente 900°C, ocorre abrupta retração provocada pelo início da sinterização com formação de fase líquida e densificação.

Com 5% de calcita adicionada tem-se inicialmente uma maior expansão e um menor gradiente de retração na faixa de decomposição da caulinita, em relação a C0. A cerca de 1000 °C ocorre a formação de um “ombro” de expansão que aumenta consideravelmente com o aumento da quantidade de calcita utilizada, conseqüência da cristalização de fases como a anortita que, até certo ponto, compensam a retração de queima ocasionando uma dilatação do corpo nesta faixa de temperatura.

A diferença observada nas expansões dos corpos verdes entre 600 e 900 °C, deve-se a diminuição da quantidade relativa de caulinita com o aumento do teor de calcita, o que diminui a retração devida a perda de hidroxilas.

As curvas de expansão térmica irreversíveis (ETI), figura 1, mostram que as adições de calcita levaram a uma diminuição considerável da RLq, favorecendo assim a precisão dimensional das peças. Esse é o princípio das massas de monoporosas que apresentam RLq próximas a 1%.

Características dos corpos queimados

As características dos corpos queimados são apresentadas na tabela 3. Pode-se observar que a AA diminui ligeiramente, para a adição de 5% de calcita, e, a partir daí, aumenta para adições de até 20%. Como era de se esperar, a variação da retração linear de queima (RLq) com o aumento do teor de calcita é o inverso da AA. A adição de 25% de calcita (C25) provocou um aumento considerável da retração linear de queima (RLq) e da resistência mecânica a flexão e a diminuição da absorção de água (AA), em relação a C20. Isto é uma conseqüência do efeito fundente de tal adição. Esse efeito pode ser visto na Fig. 2.

A resistência a flexão dos corpos queimados depende do balanço entre a absorção de água (porosidade aberta -

Tabela 3. Média das características das amostras antes da queima.

Composição Característica	C0	C5	C10	C15	C20	C25
Ds (g/cm ³)	1,706 ^{0,012}	1,741 ^{0,007}	1,723 ^{0,009}	1,764 ^{0,005}	1,750 ^{0,008}	1,736 ^{0,007}
RLs (%)	0,091 ^{0,061}	0,052 ^{0,038}	0,030 ^{0,035}	0,009 ^{0,024}	0,012 ^{0,027}	0,000 ^{0,000}
RMFs (kgf/cm ²)	21,30 ^{1,6}	27,04 ^{0,8}	20,44 ^{4,5}	23,41 ^{1,1}	18,67 ^{1,5}	13,49 ^{1,0}

Os valores sobrescritos correspondem ao desvio-padrão.

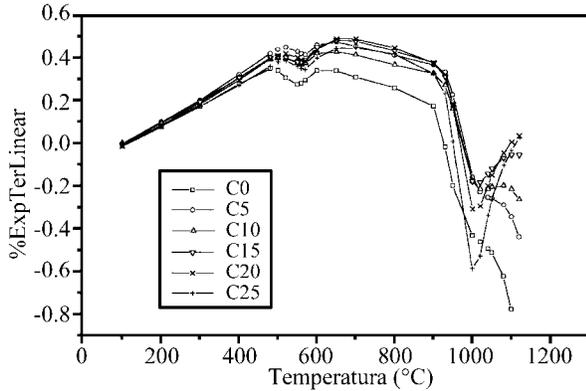


Figura 1. Curvas de expansão térmica linear irreversíveis.

influi no sentido de diminuir a resistência) e da quantidade de certas fases cristalinas de elevada resistência mecânica, como a anortita (aumenta a RMFq).

O observado aumento da RMFq deve-se ao aumento da quantidade de anortita, detectado através das análises por difração de raios-X (tabela 6 e Fig.5), embora a porosidade aberta aumente até C20.

A máxima RMFq é encontrada em C25, seguida de C5, onde ambos, o aumento da quantidade de anortita e a diminuição de AA, favorecem a resistência dos corpos. Portanto a adição de calcita ocasiona um aumento da resistência mecânica das peças queimadas.

As curvas de expansão térmica reversíveis (ETR) são apresentadas na Fig. 3 que mostram os comportamentos termodilatométricos dos corpos queimados. Essas curvas são de grande importância para o *design* da curva de queima durante o resfriamento e para determinação do acordo dilatométrico entre suporte e esmalte (4).

Examinando a curva correspondente à composição C0 (sem calcita), nota-se uma expansão linear inicial até 500 °C, seguida de uma inflexão correspondente a transformação polimórfica do Quartzo $\alpha \Rightarrow \beta$, o que ocasiona um relativo e brusco aumento das dimensões e, após 650°C, um novo patamar de expansão, com inclinação menor que o anterior.

Observando o conjunto de curvas verifica-se que o comportamento dilatométrico difere significativamente somente para temperaturas superiores a 400 °C, sendo que até essa temperatura os coeficientes de expansão são muito semelhantes.

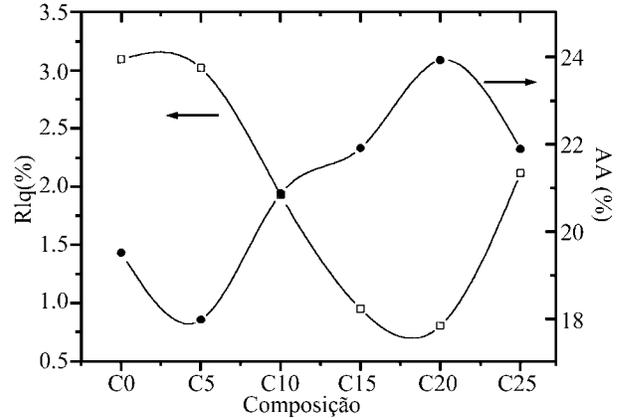


Figura 2. Variação de RLq e AA com o teor de calcita.

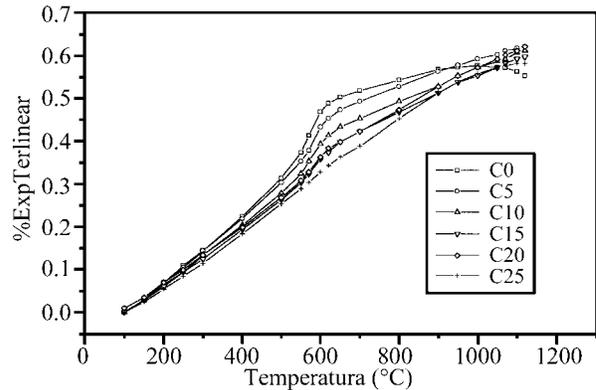


Figura 3. Curvas de expansão térmica reversíveis (ETR).

Também nota-se que a ordem de expansão térmica altera-se conforme a faixa de temperatura considerada partindo-se de 100 °C, principalmente para temperaturas superiores a 900 °C onde pode-se ver a mudança da ordem das curvas causada pela considerável retração da composição C0.

Os coeficientes de expansão térmica dos corpos queimados, dados pela inclinação das curvas de dilatação em faixas de temperaturas, foram calculados dividindo-se a curva total em 3 segmentos representativos dos diferentes comportamentos notados:

- α_1 de 100 a 500 °C;
- α_2 de 500 a 650 °C;
- α_3 de 650 a 1000 °C (tabela 4).

Tabela 4. Propriedades dos corpos queimados. (1130 °C, 12 °C/min, 30 min).

Composições Características	C0	C5	C10	C15	C20	C25
AA(%)	19,49 ^{1,89}	17,96 ^{0,96}	20,86 ^{0,88}	21,91 ^{0,87}	23,92 ^{1,09}	21,90 ^{2,26}
RLq(%)	3,095 ^{0,315}	3,023 ^{0,333}	1,934 ^{0,156}	0,958 ^{0,139}	0,815 ^{0,196}	2,128 ^{0,960}
RMFq(kgf/cm ²)	140,53 ^{11,9}	226,59 ^{25,5}	204,29 ^{9,1}	183,10 ^{7,0}	192,42 ^{14,4}	237,23 ^{17,5}

Os valores sobrescritos correspondem ao desvio-padrão.

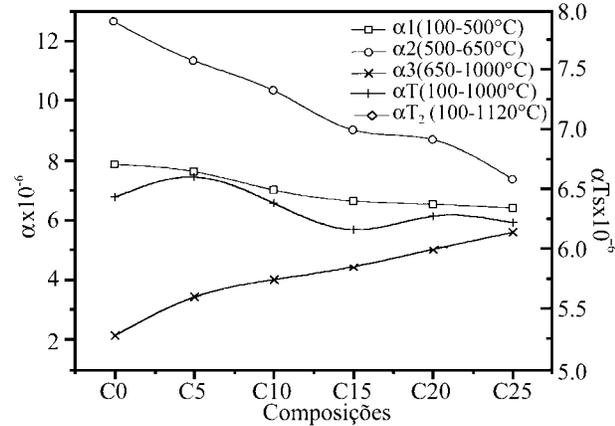


Figura 4. Comportamento dos coeficientes de expansão térmica.

Na primeira faixa de temperatura considerada, α_1 diminui ligeiramente com a adição de calcita, como pode-se notar na Fig. 4 que mostra a variação dos coeficientes de expansão térmica em função da quantidade de calcita adicionada. A tabela 5 fornece os dados numéricos.

Nota-se também uma grande diminuição da expansão entre 500 e 650 °C (α_2), cuja responsável é a transformação quartzo $\alpha \Rightarrow \beta$, causada pela diminuição do quartzo livre nas amostras queimadas, conforme dados da tabela 6 e Fig. 5 referentes à difração de raios-X. O aumento de calcita provoca o consumo do quartzo livre pela sua reação com o óxido de cálcio formando silicatos e sílico-aluminatos de cálcio, diminuindo assim a quantidade de quartzo livre presente nos corpos e, portanto, diminuindo a dilatação nesta região (Fig. 4). Conforme o teor de calcita aumenta pode-se notar uma retificação da curva de dilatação devido a diminuição do teor de quartzo livre.

Na terceira faixa de temperatura considerada entre 650 e 1000 °C verifica-se um aumento significativo do coeficiente de expansão (α_3) com a adição de calcita (tabela 5, Fig. 4), provavelmente devido ao efeito da diminuição da quantidade de microtrincas com a diminuição do quartzo livre (4) e pelas fases formadas de alto coeficiente de expansão (tabela 6 e 8).

O coeficiente de expansão total (α_T) representa o comportamento médio de dilatação em toda faixa de temperatura abrangida pelo ensaio. Como mostra a Fig. 4 o α_T

Tabela 5. Coeficientes de expansão térmica linear das várias composições, após a queima.

$\alpha' \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	C0	C5	C10	C15	C20	C25
$\alpha_1(100-500^\circ\text{C})$	7,875	7,625	7,000	6,625	6,500	6,375
$\alpha_2(500-650^\circ\text{C})$	12,667	11,333	10,333	9,000	8,667	7,333
$\alpha_3(650-1000^\circ\text{C})$	2,143	3,429	4,000	4,429	5,000	5,571
$\alpha_{T1}(100-1000^\circ\text{C})$	6,444	6,611	6,389	6,167	6,278	6,222

inicialmente aumenta, em relação a C0, e depois diminui ligeiramente, com o aumento do teor de calcita.

Algumas das razões para esse comportamento são:

100 - 500 °C	α_1	Porosidade (PA e AA)
500 - 650 °C	α_2	Transformação quartzo $\alpha \Rightarrow \beta$ (quantidade de quartzo presente)
650 - 1000 °C	α_3	Microtrincas (quantidade de quartzo) e fases presentes de alto coeficiente de expansão

Explicando a variação de α_T , Fig. 4 e tabela 5, onde o coeficiente aumenta de C0 para C5 principalmente porque a composição sem calcita começa a retrair em temperaturas mais baixas, aproximadamente 1000°C, ocasionando menor expansão.

De C5 para C10 e C15 diminui o coeficiente de dilatação total em conseqüência do aumento da absorção de água (porosidade aberta), da porosidade aparente, da diminuição de quartzo (fase de alto α) e do aumento da quantidade de anortita (fase de baixo α) (tabela 8).

De C15 para C20 o α_T aumenta devido ao efeito da maior quantidade de fases de alto α como guelenita e wolastonita e, provavelmente também pela diminuição da quantidade de microtrincas ocasionada pela menor quantidade de quartzo presente (Fig. 5).

O decréscimo notado em α_T de C20 para C25 é provavelmente devido a maior formação de fase vítrea em C25, de menor α , ilustrada pela ITE e confirmada pelos dados de AA, RLq, PA, DA e, pela diminuição significativa de α_2 .

Comparando-se as Figuras 1 e 4 verificar-se que a ordem de grandeza de expansão (dada pela altura das curvas

Tabela 6. Resultados das análises por DRX. Fases identificadas e composição semi-quantitativa.

Fases Presentes	C0	C5	C10	C15	C20	C25
Quartzo	94,4	81,3	71,4	58,2	48,2	38,3
Mulita	2,9	6,2	3,5	2,3	2,5	2,6
Anortita	2,7	12,5	20,5	33,6	40,4	45,3
Guelenita	-	-	2,9	4,2	6,0	8,1
Wolastonita	-	-	1,6	1,6	2,9	5,7

Tabela 7. Resultados apresentados no estudo de Grosjean³⁰.

CaCO ₃ (%)	RLq(%)	AA(%)	RMF(N/mm ²)	$\alpha \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
0	0,76	14,1	28,6	7,7
2,5	0,66	14,3	27,0	8,2
5	0,56	14,7	26,8	8,3
7,5	0,39	14,7	26,0	8,1
10	0,41	14,8	28,2	7,8

Tabela 8. Coeficientes de expansão térmica médios das fases encontradas nos difratogramas. ($\alpha \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

Fase/referência	(21)	(1)*	(3)**	(77)
Quartzo (SiO ₂)	12	14 ± 9		
Mulita (Al ₆ Si ₂ O ₁₃)	5,8	5,3	5,2	
Anortita (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	4,3			
Wolastonita (CaSiO ₃)	9,6			
Clinoestatita (MgSiO ₃)	8,2			8
Guelenita (Ca ₂ Al ₂ SiO ₇)				8
Periclásio (MgO)		13,5		10,5
Diopsídio (CaMgSi ₂ O ₆)	6,8	7,6		9,2
Espinélio (MgAl ₂ O ₄)			8,4	8,3

* $\alpha T = (0-1000 \text{ } ^\circ\text{C})$

** $\alpha T = (25-1000 \text{ } ^\circ\text{C})$

a uma mesma temperatura) dos corpos verdes não se manifesta nos corpos queimados. Esta aparente discrepância é explicada pela formação de novas fases durante a queima e pelas alterações da microestrutura. Essas mesmas alterações são responsáveis pelo aparecimento das chamadas histereses de dilatação quando uma mesma amostra é aquecida e resfriada consecutivamente.

Os resultados obtidos são compatíveis com os publicados por Grosjean⁵ que estudou adições de calcita de 0; 2,5; 5; 7,5; 10% a uma composição de revestimento, alcançando diminuição progressiva da RLq, aumento da AA,

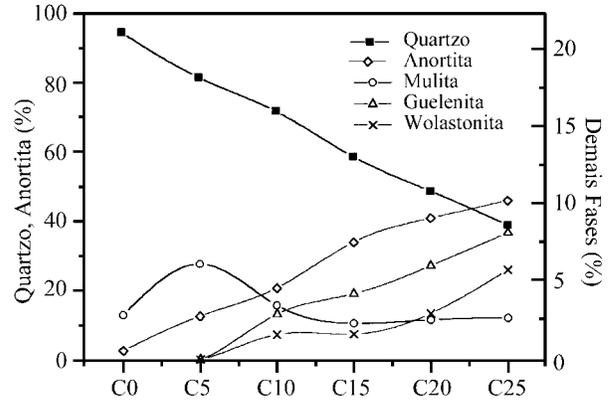


Figura 5. Variação dos teores das fases em função da composição da massa cerâmica. Análise semi-quantitativa.

e variações no α , que apresentou um valor máximo a 5% e diminuiu na seqüência, como nota-se na tabela 7.

O efeitos sobre AA e RLq também são citados em diversos trabalhos como da Sacmi⁶, “o que permite produzir um suporte com AA ideal e com contração mínima, além de aumentar o α ”.

Segura⁷ comenta que existe uma quantidade ideal de adição de carbonato -10 a 16% para monoporosa - “que sendo menor provoca baixa formação de fases cristalinas durante a queima, provocando maior RLq e tornando a peça mais hidratável; e, se superior, pode levar a porosidade excessiva diminuindo a resistência e o α ”.

Conclusões

- A adição de calcita provoca uma ligeira diminuição do coeficiente de expansão térmica medido entre 100 e 500 °C em peças queimadas.
- A adição de calcita provoca uma considerável diminuição do coeficiente de expansão térmica medido entre 500 e 650 °C em peças queimadas.
- A adição de calcita provoca um considerável aumento do coeficiente de expansão térmica medido entre 650 e 1000 °C em peças queimadas.
- A adição de calcita provoca um ligeiro aumento do coeficiente de expansão térmica medido entre 100 e 1000 °C em peças queimadas, para teores de até 5%. Para teores mais elevados nota-se uma ligeira diminuição do coeficiente de expansão termica no mesmo intervalo de temperatura.

Bibliografia

1. 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.

2. Marino, L.F.B., Boschi, A.O., “A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos: Parte I Introdução, Aplicação e Composição da Massa”, *Cerâmica Industrial* 3, 1/2, 17-21, 1998.
3. Marino, L.F.B., Boschi, A.O., “A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos: Parte II Efeito das Condições de Fabricação”, *Cerâmica Industrial* 3, 3, 23-33, 1998.
4. Amorós, J.L.; Blasco, A.; Carceller, J.V.; Sanz, V., “Acordo Esmalte-Soporte (II). Expansion Térmica de Soportes e Esmaltes Cerâmicos”, **Técnica Cerámica**, nº 179, 644-657.
5. Grosjean, P., “The Contribution of Talc to Fast Once-Firing of Earthenware Bodies. Part Two: Search for Optimum Body”, **Interceram**, nº 3, 1985, 20-22.
6. “**Tecnología de la Fabricacion de Azulejos**”, Asociación Tecnicos Ceramicos, Sacmi, Imola, Centro Experimental Sacmi.
7. Segura, A., “Monococción Porosa”, **Cerâmica** nº 270, vol XLI, ano XLI, jul/ago, 24A, 1995.