

# Técnicas para Avaliação da Sinterabilidade de Materiais Cerâmicos: Um Estudo Comparativo

Oscar Rubem Klegues Montedo<sup>a</sup>\*, Hugo Feuser da Rosa<sup>b</sup>, Guilherme Colle Nascimento<sup>a</sup>, Fernando Joaquim Floriano<sup>c</sup>, Fernando Marco Bertan<sup>a</sup>, Antonio Pedro Novaes de Oliveira<sup>b</sup>

 <sup>a</sup>Centro de Tecnologia em Materiais, SENAI/Criciúma, Rua General Lauro Sodré, 300, Bairro Comerciário, CP 3247, 88802-330 Criciúma - SC, Brasil
 <sup>b</sup>Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

 <sup>c</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC
 \*e-mail: oscar@ctcmat.senai.br

**Resumo:** Um estudo comparativo envolvendo três técnicas para a determinação da curva de retração térmica linear e avaliação da sinterabilidade foi realizado, empregando uma massa cerâmica para grês porcelânico. Uma quantidade representativa desta massa foi homogeneizada, compactada e secada. Corpos de prova foram tratados termicamente no intervalo de temperatura compreendido entre 300 e 1280 °C e, após o resfriamento, a retração térmica linear foi avaliada por meio de um paquímetro. Corpos de prova preparados nas mesmas condições foram submetidos aos ensaios de dilatometria de contato e dilatometria ótica. As curvas de retração térmica linear obtidas por meio das três técnicas utilizadas apresentaram grande similaridade. No entanto, a técnica de dilatometria ótica é mais significante e vantajosa.

Palavras-chave: cerâmica, sinterização, retração térmica linear.

## 1. Introdução

O comportamento de um material durante um tratamento térmico pode ser avaliado do ponto de vista mecânico, estrutural e dimensional. A avaliação da sinterabilidade de um compacto de pós fornece inúmeras informações de interesse.

Em relação aos materiais cerâmicos, a curva de retração térmica linear (RL) tem sido extensivamente empregada<sup>1-6</sup> já que a partir dela é possível, em princípio, definir um ciclo térmico de sinterização para um compacto de pós. Dentre outros aspectos, a obtenção da curva de RL é importante para se determinar: a temperatura do início da densificação, a temperatura de máxima taxa de densificação, a máxima retração térmica linear e a temperatura em que esta foi atingida, o intervalo em que a máxima retração linear permanece invariável com a temperatura e a temperatura em que o material começa a expandir (quando isto ocorre). Estas informações são importantes para o controle da microestrutura do material e, conseqüentemente, de suas propriedades finais para uma dada aplicação.

Há três técnicas normalmente utilizadas para a determinação da curva de RL de compactos cerâmicos:

- via paquímetro, isto é, preparando-se corpos de prova, medindo-se suas dimensões iniciais, tratando-os termicamente em diferentes temperaturas e, a seguir, medindo-se suas dimensões finais. A relação percentual entre a variação dimensional do material durante o tratamento térmico em cada temperatura e sua dimensão inicial é a medida da retração térmica linear. A resolução máxima da medida é dada pela resolução do paquímetro que é da ordem de 1/100 mm;
- por dilatometria de contato, que usa uma haste refratária mantida sob leve pressão sobre a amostra, por meio de uma mola, a qual transmite a qual transmite a variação dimensional da amostra inserida no interior do forno para o transdutor de deslocamento linear (LVDT). A leve pressão exercida pela haste não perturba a medida das propriedades termomecânicas

enquanto a amostra permanece rígida. A resolução da medida é de  $1/10.000 \text{ mm}^{7.8}$ ; e

• por dilatometria ótica, em que um sistema com duas telecâmeras, com percursos óticos separados e independentes, monitora as dimensões do corpo de prova. Estas informações são digitalizadas e tratadas de forma a fornecer a retração térmica linear em cada temperatura. A resolução da medida é da ordem do comprimento de onda da luz visível, cujo espectro varia de 0,3 a 0,7 mícrons. Assim, a resolução padrão considerada é de 5/10.000 mm, isto é, cinco vezes menor do que o LVDT<sup>8,9</sup>. As vantagens desta técnica são inúmeras: as medidas são absolutas, já que não são afetadas por uma haste ou qualquer outro aparato para a medida das dimensões, o que implica em analisar todo o intervalo de densificação; não necessita de curva de calibração; resolução dilatométrica com taxas de aquecimento usadas industrialmente.

Neste contexto, este artigo reporta e considera três técnicas para avaliação da curva de RL de uma massa cerâmica industrial de grês porcelânico para validação da recente técnica de dilatometria ótica implementada no SENAI/Criciúma-CTCmat.

# 2. Procedimento Experimental

Um pó atomizado de grês porcelânico disponível no SENAI/ Criciúma-CTCmat foi utilizado para realizar os ensaios. Este pó foi caracterizado, inicialmente, por meio de análise química (espectrômetro de fluorescência de raios X, Philips PW2400) e distribuição granulométrica a seco por peneiramento (malhas 16, 32, 60, 115 e 250 *mesh*). As amostras foram preparadas de forma a se minimizar as incertezas de medição nas medidas de RL<sup>1</sup>. Para isto, foram preparadas 90 amostras distribuídas da seguinte forma: 80 para o ensaio de RL com paquímetro, 5 para o ensaio de dilatometria por contato e 5 para a dilatometria ótica. Para a obtenção de cada amostra, 15 g da massa atomizada (1,5% de umidade) foi pesada em balança eletrônica (Ohaus Corporation, modelo Precision Plus TP2KS) com precisão de  $\pm 0,1$  g e, em seguida, prensada uniaxialmente (~40 MPa) por meio de uma prensa hidráulica de laboratório Pfaff, modelo Pal P40M, empregando-se uma matriz de aço. As amostras obtidas, com 40 mm de diâmetro, foram secadas em um secador estacionário (Ceramic Instruments) a  $110 \pm 5$  °C por 2 h. Para a determinação da curva de RL por medidas com paquímetro digital (Mitutoyo com resolução de $\pm 0,01$  mm), 5 amostras foram sinterizadas em forno estacionário (Schaly), com taxa de aquecimento de 5 °C/min, nas temperaturas de 300, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250 e 1280 °C, sem patamar de permanência nesta temperatura. Após, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente. A RL em cada uma das temperaturas de sinterização foi determinada conforme a Equação 1.

$$RL = \frac{L_o - L}{L_o} \times 100$$
(1)

onde: RL = retração térmica linear (%); L = medida do comprimento da amostra sinterizada (mm); e  $L_0$  = medida do comprimento da amostra a verde (mm).

A curva de RL por dilatometria de contato foi obtida a partir de um dilatômetro NETZSCH (modelo DIL 402C) aplicando-se uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até a temperatura de 1280 °C. Os 5 corpos de prova prensados nas mesmas condições dos demais tinham 30 mm de comprimento e seção transversal quadrada de 5 mm de lado. Para a obtenção da curva de RL por dilatometria ótica utilizou-se um dilatômetro ótico (MISURA HSM ODHT 1400), Figura 1. As 5 amostras utilizadas nos ensaios tinham 15 mm de altura e uma base quadrada de 5 mm de lado e foram sinterizadas até 1280 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Todos os resultados obtidos representam uma média aritmética de 5 medidas realizadas para cada ensaio executado. A média aritmética ( $x_m$ ) e a dispersão em torno desta, representada pelo desvio-padrão ( $\sigma$ ), foram calculadas por meio das Equações 2 e 3, respectivamente.

$$\mathbf{X}_{m} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \mathbf{X}_{i}}{n}$$
(2)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - x_m)^2}{n - 1}}$$
(3)

onde: xm = média aritmética;  $\sigma$  = desvio-padrão; x<sub>i</sub> = resultado da i-ésima medida; e n = número de medidas.

#### 3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra a composição química da massa atomizada empregada, enquanto que a Tabela 2 mostra a distribuição granulométrica a seco.

A Figura 2 mostra os resultados de RL em função da temperatura obtidos pelas três técnicas investigadas. Por meio da Figura 2 podese perceber uma boa concordância entre as três curvas obtidas até aproximadamente 1200 °C. A partir desta temperatura, entretanto, diferenças significativas foram observadas. As curvas de RL em função da temperatura obtidas pelas técnicas por paquímetro e por dilatometria de contato apresentaram comportamento similar. Todavia, para a técnica por dilatometria de contato, ficou evidenciada a limitação desta técnica quando o material começou a expandir devido ao início do amolecimento. Neste caso, a haste do dilatômetro de contato penetra no material, indicando forte retração do material e, assim, modificando o seu comportamento real. Por isto, esta técnica não é indicada a partir da temperatura de amolecimento do material.

Apesar da boa concordância entre as três curvas de RL obtidas, algumas diferenças podem ser observadas. Primeiramente, a derivada segunda da RL em função da temperatura, Figura 3, mostra que o início da densificação, representado pelo primeiro ponto de máximo das curvas de derivada segunda, ocorre às temperaturas de 930, 960 e 1000 °C, respectivamente para as técnicas de medição por paquímetro, por dilatometria de contato e por dilatometria ótica. O primeiro ponto de mínimo, relacionado ao final da densificação, também apresentou diferenças importantes: 1055 °C para as medidas por paquímetro, 1075 °C para a técnica de dilatometria de contato e 1120 °C para a técnica de dilatometria ótica. Isto é, ocorreu um deslocamento das curvas



(a)



(b)

**Figura 1.** Fotografia do dilatômetro ótico (MISURA HSM ODHT 1400): a) vista geral; e b) detalhe do conjunto de tele-câmeras.

 Tabela 2. Distribuição granulométrica a seco do pó atomizado.

Malha (mesh)	<16	>16	>32	>60	>115	>250	Total
Retenção (%)	0,11	4,78	62,84	27,42	4,60	0,25	100

Tabela 1. Composição química do pó atomizado. PF: Perda ao Fogo.

Óxidos	$SiO_2$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	MgO	ZrO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.F.
% em massa	64,91	19,08	0,32	1,14	1,54	1,14	0,02	0,12	1,02	4,44	0,44	5,83



**Figura 2.** Curvas de RL em função da temperatura para as três técnicas investigadas: a) por paquímetro; b) por dilatometria de contato; e c) por dilatometria ótica.



**Figura 3.** Curvas de derivada segunda da RL em função da temperatura para as três técnicas investigadas: a) por paquímetro; b) por dilatometria de contato; e c) por dilatometria ótica.

em relação à temperatura. Tomando como referência a curva obtida por dilatometria de contato, devido a maior precisão da técnica, pode-se dizer que a variação nas temperaturas de início e fim da densificação observadas nas demais técnicas é de cerca de 30 °C.

Por outro lado, o intervalo de sinterização observado foi de 125, 115 e 120 °C, respectivamente para as técnicas por paquímetro, por dilatometria de contato e por dilatometria ótica.

A temperatura de máxima taxa de densificação, obtida a partir da curva da primeira derivada de RL em função da temperatura, Figura 4, também é um importante parâmetro obtido da curva de RL, e foi identificada a temperaturas relativamente próximas: 1110 °C para as medidas com paquímetro, 1125 °C para a técnica por dilatometria de contato e 1145 °C para a técnica por dilatometria ótica.

#### 4. Conclusão e Considerações Finais

Os resultados referentes às curvas de RL obtidas por três técnicas diferentes, por medidas de paquímetro, por dilatometria de contato e por dilatometria ótica, apresentaram boa concordância, apesar de algumas pequenas diferenças. Entretanto, a técnica de medida por paquímetro é muito imprecisa, devido à baixa resolução do paquímetro em relação às demais técnicas testadas, além dos erros intrínsecos ao método de medida. Esta técnica requer muito tempo para se obter a curva completa, já que cada ponto da curva é resultado de um ciclo de queima próprio. Além disso, é necessária uma maior quantidade de material para teste. A técnica de dilatometria de contato, por outro lado, é a que apresenta a maior resolução, mas tem uma clara limitação: quando a



**Figura 4.** Curvas de derivada primeira da RL em função da temperatura para as três técnicas investigadas: a) por paquímetro; b) por dilatometria de contato; e c) por dilatometria ótica.

amostra atinge o ponto de amolecimento, a haste do dilatômetro penetra na amostra, modificando erroneamente a curva obtida. Além disso, esta técnica requer a constante calibração do equipamento e cuidados na preparação e nas medidas iniciais dos corpos de prova (realizadas também com paquímetro ou micrômetro). Já a técnica de dilatometria ótica apresenta as seguintes vantagens: as medidas são absolutas, já que não são afetadas por uma haste ou qualquer outro aparato para a medida das dimensões, o que implica em analisar todo o intervalo de retração, não necessitando de curva de calibração e apresentando resolução dilatométrica nas taxas de aquecimento usadas industrialmente. Além disso, permite a análise do comportamento dilatométrico de vidros e a determinação de vários parâmetros térmicos de interesse, como temperatura de meia esfera e de esfera, além de previsão do comportamento da viscosidade do fundido em função da temperatura. Desta forma, pode-se dizer que esta técnica permite, de maneira mais confiável e otimizada, prever o comportamento de um material cerâmico durante a sinterização, fornecendo diversos parâmetros de interesse para o monitoramento de composições e para o desenvolvimento de massas cerâmicas e, portanto, de placas cerâmicas com propriedades otimizadas para uma aplicação específica.

### Referências

- Paganelli, M. Using the optical dilatometer to determine sintering behavior. American Ceramic Society Bulletin, v. 81, n. 11, p. 25-30, 2002.
- Zanelli, C. et al. Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles. Anais do Qualicer 2004, Castellón/Espanha, 2004, p. 247-259.
- Paganelli, M. In situ observation of ceramic tiles body batches sintering in fast firing cycles. Industrial Ceramics, v. 16, n. 1, p. 1-6, 1996.
- Siligardi, C., Leonelli, C., Baldi, G., Generali, E. Studio di sinterizzazione di polveri di fritte vetro-ceramiche. Ceramica Informazione, n. 393, p. 929-932, 1999.
- Paganelli, M. Il dilatometro ottico senza contatto nel controllo del comportamento ceramico delle materie prime. Ceramica Informazione, n. 407, p. 524-529, 2001.
- Reitz, G. M. et al. Roll pressed LZSA glass-ceramics. Advances in Science and Technology, v. 45, p. 442-446, 2006.
- Paganelli, M. Double beam optical dilatometry. Process Engineering, DKG, v. 81, n. 6-7, p. E50-E55, 2004.
- Paganelli, M. Optical Non Contact Dilatometry. Ceramic World Review, n. 38, p. 234-239, 2000.
- 9. Paganelli, M. La caractterizzazione delle materie prime sul Web. Ceramica Informazione, n. 416, p. 523-527, 2002.