

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

Desenvolvimento de uma cerâmica triaxial utilizando vidro como fundente e relação
entre microestrutura e propriedades tecnológicas

Saulo Roca Bragança
Mestre em Engenharia

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre
2002

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

Desenvolvimento de uma cerâmica triaxial utilizando vidro como fundente e relação
entre microestrutura e propriedades tecnológicas

Saulo Roca Bragança
Mestre em Engenharia

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre
2002

Esta Tese foi aprovada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Margarete R. F. Gonçalves

Prof. Dr. Iriossou Bassani

Prof. Dr. Luís Alberto dos Santos

Prof. Dr. Marcus Vinicius Veleda Ramires

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe
Coordenador do PPGEM

Aos meus Pais pela dedicação
e incentivo.

AS BOAS AÇÕES SÃO CONTAGIOSAS.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann pela oportunidade, confiança e lucidez no desenvolvimento e correções deste trabalho.

Ao Msc. Geólogo Hélio Costet de Mascheville Lengler pelo apoio, informações técnicas, esclarecimentos e amizade.

Ao Msc. Geólogo Jaime Pedrassani pelo apoio técnico e contribuição de matérias-primas.

A Sibelco S.A. pela doação do quartzo.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Aos bolsistas Maurício Infantini e Rubens Camaratta pela dedicação e consciência na realização das análises experimentais.

Ao colega Hugo Leonardo pelo auxílio nas análises e amizade.

A turma do “happy hour” Antônio, Zimmer, Cassiano e Caio.

As secretárias do PPGEM, pela colaboração.

A todos colegas do LACER em especial aqueles que sempre torceram e ajudaram na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de figuras	XII
Lista de tabelas	XX
Resumo	XXII
Abstract	XXIII

1. INTRODUÇÃO

1

2. OBJETIVOS	5
1. OBJETIVO GERAL	5
2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

7

3.1. Materiais cerâmicos	7
3.1.1 Definição	7
3.1.2 Os materiais cerâmicos como uma classe	7
3.1.3 Os materiais cerâmicos em diversos segmentos industriais	8
3.1.4 Comparação entre as propriedades de materiais cerâmicos com outras classes de materiais	9
3.1.5 Os materiais cerâmicos em uso	10
3.2 Porcelanas brancas triaxiais	10
3.2.1 Definição e nomenclatura brasileira	11
3.2.2 Definição e nomenclatura estrangeira	12
3.2.3 Classificação de cerâmicas brancas triaxiais	13
3.2.4 Produtos e formulações	14
3.2.5 Produção de materiais cerâmicos no Brasil	17
3.2.6 Localização das principais indústrias no Brasil	18
3.3 Matérias-primas	20
3.3.1 Sílica	20
3.3.1.1 Estrutura da sílica	21
3.3.1.2 Composição química do quartzo	25
3.3.1.3 Beneficiamento do quartzo	25
3.3.1.4 O quartzo em cerâmicas triaxiais	26
3.3.2 Caulim	28
3.3.2.1 Estrutura do caulim	29

3.3.2.2 Composição química do caulim	31
3.3.2.3 Beneficiamento do caulim.....	31
3.3.2.4 Uso do caulim em cerâmicas triaxiais.....	32
3.3.3 Feldspato	32
3.3.3.1 Estrutura dos feldspatos	35
3.3.3.2 Composição química dos feldspatos	35
3.3.3.3 Beneficiamento dos feldspatos.....	35
3.3.3.4 Uso do feldspato em cerâmicas triaxiais	36
3.4 Processamento de porcelanas	41
3.4.1 Métodos de conformação	41
3.4.2 Extrusão.....	45
3.4.3 Estampagem	45
3.4.4 Colagem	46
3.4.5 Prensagem	46
3.5 Secagem de porcelanas cerâmicas.....	48
3.5.1 Fatores que influenciam na secagem.....	49
3.5.2 Remoção de água	50
3.5.3 Curva de secagem.....	51
3.5.4 Mudanças de volume durante a secagem	52
3.5.5 As origens das distorções de secagem.....	54
3.6 Queima	56
3.6.1 Efeitos da queima	57
3.6.2 Ciclo de queima.....	60
3.6.3 A curva de gresificação	62
3.6.4 Alterações devido a queima em cerâmicas triaxiais.....	63
3.6.5 As reações físico-químicas no processo de queima	65
3.6.6 Fases formadas na queima.....	68
3.6.7 Microestrutura	72
3.7 Resistência Mecânica	85
3.7.1 Resistência mecânica de materiais frágeis	85
3.7.2 Resistência mecânica de porcelanas.....	92
3.8 O vidro e a reciclagem	101

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	104
4.1.1 Quartzo	104
4.1.2 Caulim	104
4.1.3 Feldspato	105
4.1.4 Pó de vidro	106
4.2. CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA	107
4.2.1 Absorção de água e Porosidade aparente	107

4.2.2	Plasticidade.....	108
4.2.3	Retração linear.....	108
4.2.4	Resistência mecânica.....	109
4.2.5	Perda de massa	110
4.2.6	Fluorescência de raios-X.....	111
4.2.7	Difração de raios-X	111
4.2.8	Análise granulométrica	111
4.2.9	Cones de fusão	111
4.2.10	Preparação das amostras para microscopia eletrônica de varredura	111
4.2.11	Análise de imagem	111
4.2.12	Erro das medidas	112
4.3.	DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE TESTES EXPERIMENTAIS	112
4.3.1	Rotina experimental	112
4.3.2	Formulação.....	113
4.3.3	Moagem e homogeneização da mistura das matérias-primas	114
4.3.4	Granulação	114
4.3.5	Prensagem	115
4.3.6	Secagem	115
4.3.7	Queima	115
4.4	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS	116
4.4.1	Análises dos cones de fusão	116
4.4.2	Análise dos cones de fusão em microscópio eletrônico de varredura.....	120
4.5.	OTIMIZAÇÃO DOS CORPOS SECOS	125
4.5.1	Otimização da porcelana tradicional	125
4.5.1.1	Tempo de moagem	125
4.5.1.2	Pressão de compactação e teor de umidade	126
4.5.1.3	Resistência à flexão	128
4.5.2	Otimização da porcelana de pó de vidro	129
4.5.2.1	Densidade	129
4.5.2.2	Resistência à flexão	130
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	131
5.1.	PROPRIEDADES DAS PORCELANAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA	131
5.1.1	<u>Porcelana Tradicional</u>	131
I.	Caracterização tecnológica	131
a)	Curva de gresificação: absorção de água e retração linear	133
b)	Porosidade aparente	135
c)	Densidade.....	136
d)	módulo de ruptura	137

e) Perda de peso.....	138
II. Cor de queima.....	139
III. Análise microestrutural da porcelana tradicional.....	140
III.-1 Porcelana tradicional: microestrutura das amostras preparadas sem ataque químico.....	140
III.-2 Porcelana tradicional: microestrutura das amostras preparadas com ataque químico.....	145
III.-3 Porcelana tradicional: análise química por microsonda EDX.....	151
IV. Fases formadas na queima da porcelana tradicional.....	154
5.1.2 <u>Porcelana de Pó de Vidro</u>	157
I. caracterização tecnológica.....	157
a) Curva de gresificação: absorção de água e retração linear.....	158
b) Porosidade aparente.....	160
c) Densidade.....	160
d) Módulo de ruptura.....	161
e) Perda de peso.....	162
II) Cor de queima.....	163
III. Análise microestrutural da porcelana pó de vidro.....	164
III-1) Porcelana pó de vidro: microestrutura das amostras preparadas sem ataque químico.....	164
III-2) porcelana pó de vidro microestrutura as amostras preparadas com ataque químico.....	168
III-3) Porcelana pó de vidro: análise química por microsonda EDX.....	172
IV) Fases formadas na queima da porcelana pó de vidro.....	175
5.2 COMPARAÇÃO ENTRE A PORCELANA TRADICIONAL E A PORCELANA DE PÓ DE VIDRO.....	177
5.2.1 Comparação das propriedades técnicas.....	177
a) Curva de gresificação.....	177
b) Módulo de ruptura e densidade.....	178
5.2.2 Comparação da microestrutura.....	181
I) Comparação da microestrutura das amostras com fase vítrea. Preparação sem ataque químico.....	181
II) Comparação da microestrutura das amostras sem fase vítrea. Preparação com ataque químico.....	185
5.2.3 Comparação das fases presentes.....	187
5.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE A RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	189
5.3.1. Considerações finais sobre o módulo de ruptura (MOR).....	189
5.3.2 Tenacidade à fratura.....	193
5.3.3 Módulo de Weibull.....	196

5.3.4 Microestrutura	198
5.3.5 Consideração global	203
6. CONCLUSÕES	206
6.1 Quanto à obtenção de uma cerâmica triaxial com pó de vidro	206
6.2 Quanto a comparação com uma porcelana tradicional	207
6.3 Quanto a relação entre sua microestrutura e propriedades tecnológicas	208
6.4 Quanto a possíveis aplicações	210
7. SUGESTÕES	211
Referências Bibliográficas	212

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Diagrama triaxial mostrando a composição dos principais produtos de cerâmicas brancas.	11
Figura 3.2: Principais setores cerâmicos, matérias-primas utilizadas e características do processo de fabricação.	14
Figura 3.3: Localização das indústrias de cerâmica branca e revestimentos no Sul e Sudeste do Brasil.	19
Figura 3.4: Representação das estruturas do quartzo alfa e do quartzo beta.	22
Figura 3.5: Estrutura em camadas da caolinita, mica e montmorilonita, mostrando os espaços relativos entre camadas (em Angstroms).	30
Figura 3.6: Estrutura tridimensional da caolinita.	30
Figura 3.7: Nomenclatura das principais ocorrências de feldspatos.	34
Figura 3.8: Diagrama de estabilidade do feldspato potássico.	39
Figura 3.9: Diagrama ternário $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$	39
Figura 3.10: Diagrama de fases para o sistema nefelina - carnegieíta e albita.	40
Figura 3.11: Sistema ternário $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$	40
Figura 3.12: Fabricação de porcelana elétrica pelo processo úmido da Westinghouse.	42
Figura 3.13: Fluxograma simplificado do processo de moldagem por extrusão.	43
Figura 3.14: Fluxograma do processo de moldagem por estampagem.	43
Figura 3.15: Fluxograma simplificado do processo de moldagem por colagem.	43
Figura 3.16: Processo Ram de conformação.	45
Figura 3.17: Distribuição de pressão em uma peça prensada uniaxialmente. Os números representam as densidades relativas.	47
Figura 3.18: Ciclo de prensagem automática.	48
Figura 3.19: Etapas da secagem de uma peça cerâmica.	50
Figura 3.20: Curva de retração (%) e perda de peso (%) em relação ao tempo de secagem.	52
Figura 3.21: Relação do volume da peça com a perda de água.	53
Figura 3.22: Secagem de produtos cerâmicos.	54
Figura 3.23: Origem da distorção de produtos na secagem.	55
Figura 3.24: Contração entre duas partículas na presença de uma fase líquida.	58
Figura 3.25: Mecanismo de sinterização proposto por Kingery.	59
Figura 3.26: Lay-out de um forno túnel e a respectiva curva de queima.	61
Figura 3.27: Curvas de gresificação de compactos de uma massa de azulejo, submetida a dois ciclos de queima diferentes.	63

Figura 3.28: Reações de queima em cerâmicos triaxiais tradicionais relacionados com o volume ocupado pelas matérias-primas na peça.	64
Figura 3.29: Diagrama de evolução das fases durante a queima de porcelanas triaxiais.	71
Figura 3.30: Amostra de caulim puro queimado a 1300°C. Somente mulita na forma de escamas está presente.	74
Figura 3.31: Morfologia dos grão de mulita. (a) 1400°C; (b) 1500°C e (c) 1600°C	74
Figura 3.32: Microestrutura de uma porcelana. Pode-se distinguir a mulita (na forma de agulhas e na forma de escamas), grãos de quartzo envolvidos por uma fase vítrea. A amostra foi atacada com HF.	75
Figura 3.33: Representação esquemática de uma porcelana triaxial.	76
Figura 3.34: Porosidade em volta dos grãos de quartzo.	76
Figura 3.35: Bolhas de gás aprisionadas no líquido formado da argila remanescente, em uma porcelana. Temperatura de queima > 1400°C	77
Figura 3.36: Grão de quartzo mostrando fratura intensa, sugerindo transformação parcial em cristobalita. Temperatura de 1500°C.	78
Figura 3.37: Desenho esquemático representando a microestrutura de uma porcelana triaxial evoluindo conforme a temperatura de queima.	79
Figura 3.38: Mulita escamosa Tipo I e mulita granular Tipo II. Temperatura de queima 1300°C.	80
Figura 3.39: Mulita bastante longa (>20µm) Tipo III.	80
Figura 3.40: SEM micrografias da seção transversal de uma porcelana queimada 1275°C.	81
Figura 3.41: SEM micrografias mostrando as mudanças na microestrutura com a elevação de temperatura.	82
Figura 3.42: Amostra de porcelana mostra a trinca em volta de uma grão de quartzo (Q). Grãos de alumina (A) também são vistos	83
Figura 3.43: Trinca periférica ao redor do grão de quartzo.	84
Figura 3.44: (a) Grãos menores sem fratura periférica. (b) Composição da camada de vidro em volta do grão de quartzo via EDX.	84
Figura 3.45: Ilustração mostrando bifurcação e deflexão da trinca.	90
Figura 3.46: Diagrama de esforços de um ensaio de flexão pura onde são evidenciadas as posições do eixo neutro, de vários defeitos e dos esforços.	91
Figura 3.47: Efeito da temperatura de queima sobre o teor de constituintes cristalinos.	94
Figura 3.48: Módulo de ruptura x tamanho de grão.	96
Figura 3.49: Depolimerização pela adição de cátions	101
Figura 4.1: Análise por difração de raio-X. Amostra de caulim.	105
Figura 4.2: Análise por difração de raio-X. Amostra de feldspato	106

Figura 4.3: Representação esquemática do corpo-de-prova para ensaio de resistência mecânica à flexão a quatro pontos (A) e diagrama de distribuição de solicitações, momento fletor (B).....	110
Figura 4.4: Diagrama da rotina experimental.....	113
Figura 4.5: Cones de fusão. Cone F1 de 100% Caulim e Cone F4 de 100% quartzo. ..	117
Figura 4.6: Porcelana tradicional – Cone F7. Porcelana pó de vidro – Cone F8.	118
Figura 4.7: Cone F5 de 50% de quartzo e 50% de feldspato. Cone F6 de 50% de quartzo e 50% de pó de vidro.	118
Figura 4.8: Comparação das formulações de feldspato com o cone F4 de 100% de quartzo. Cone F2: 100% feldspato. Cone F5: 50% quartzo e 50% feldspato. Cone F7: 50% caulim, 25% quartzo e 25% feldspato.	119
Figura 4.9: Formulação de uma porcelana onde se substitui o feldspato por quantidades progressivas de pó de vidro, conforme indicado na figura. Completa-se a formulação com quantidades constantes de 50% de caulim e 25% de quartzo.....	120
Figura 4.10: Fotomicrografia da porcelana tradicional. Taxa de queima de 300°C/hora, 6 minutos de permanência na temperatura máxima de 1280°C.	121
Figura 4.11: Fotomicrografia da amostra de 50% de feldspato e 50% de Quartzo. Taxa de queima de 300°C/hora, 6 min. de permanência na temp. máx.de 1280°C.....	121
Figura 4.12: Fotomicrografia da amostra de 50% de feldspato e 50% de Quartzo. Taxa de queima de 300°C/hora, 6 minutos de permanência na temperatura máxima de 1280°C. Aumento 400x.	122
Figura 4.13: Fotomicrografia da Porcelana de pó de vidro. 50% Caulim, 25% quartzo e 25% de pó de vidro. Taxa de queima de 300°C/hora, 6 minutos de permanência na temperatura máxima de 1280°C. 400x.	123
Figura 4.14: Fotomicrografia da amostra de 50% de Pó de vidro e 50% de Quartzo Taxa de queima de 300°C/hora, 6 minutos de permanência na temperatura máxima de 1280°C. Aumento 400x.	124
Figura 4.15: Caracterização tecnológica das amostras em diferentes tempos de moagem. Temperatura de queima de 1240°C. Teor de água da massa de 10% em peso. Pressão de compactação de 25 kgf/cm ²	126
Figura 4.16: Densidade a seco dos corpos secos em relação a umidade adicionada à massa e a pressão de compactação.	127
Figura 4.17: Densidade dos corpos secos em relação a pressão de compactação para uma massa de 10% umidade.	127
Figura 4.18: Resistência à flexão dos corpos secos em relação a umidade adicionada à massa e a pressão de compactação.	128
Figura 4.19: Resistência à flexão dos corpos secos em relação a pressão de compactação para uma massa de 10% umidade.	128
Figura 4.20: Densidade a seco dos corpos secos em relação a umidade adicionada à massa e a pressão de compactação.	129

Figura 4.21: Resistência à flexão dos corpos secos em relação a umidade adicionada à massa e a pressão de compactação.	130
Figura 5.1: Caracterização tecnológica da porcelana tradicional.	133
Figura 5.2: Curva de gresificação (absorção de água e retração linear) da porcelana tradicional.	135
Figura 5.3: Variação da porosidade aparente com a temperatura de queima da porcelana tradicional.	136
Figura 5.4: Variação da densidade com a temperatura de queima da porcelana tradicional..	136
Figura 5.5: Variação da resistência mecânica com a temperatura de queima da porcelana tradicional..	137
Figura 5.6: Variação da perda de peso com a temperatura de queima da porcelana tradicional..	138
Figura 5.7: Porcelana tradicional: cone de fusão do fundente feldspato e corpos-de-prova da massa formulada..	139
Figura 5.8: Porcelana tradicional: corpos-de-prova da massa formulada..	141
Figura 5.9: Área analisada dos corpos-de-prova: superfície (1) ou seção transversal (2).	140
Figura 5.10: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da seção transversal da amostra queimada a 1200°C. Aumento de 100x à esquerda e 500x à direita.....	141
Figura 5.11: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da seção transversal da amostra queimada a 1240°C. Aumento de 100x à esquerda e 500x à direita.....	141
Figura 5.12: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da seção transversal da amostra queimada a 1280°C. Aumento de 100x à esquerda e 500x à direita.....	142
Figura 5.13: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da seção transversal da amostra queimada a 1340°C. Aumento de 100x à esquerda e 500x à direita..	142
Figura 5.14: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da seção transversal da amostra queimada a 1380°C. Aumento de 100x à esquerda e 800x à direita.....	143
Figura 5.15: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da seção transversal da amostra queimada a 1340°C. Aumento de 100x à esquerda e 500x à direita.....	144
Figura 5.16: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da seção transversal da amostra queimada a 1240°C e atacada com ácido fluorídrico a 40% por 10s. Aumento de 100x à esquerda e 500x à direita.	145
Figura 5.17: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da seção transversal da amostra queimada a 1280°C e atacada com ácido fluorídrico 40% por 10s. Aumento de 500x.	146
Figura 5.18: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da superfície da amostra queimada a 1340°C e atacada com ácido fluorídrico a 20% por 10s. Aumento de 700x. Q = quartzo; A = relicto de argila e F = relicto de feldspato.....	147

Figura 5.19: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da superfície da amostra queimada a 1340°C e atacada com ácido fluorídrico a 20% por 10s. Aumento de 2.800x. MP = mulita primária e MS= mulita secundária..	147
Figura 5.20: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da superfície da amostra queimada a 1340°C e atacada com ácido fluorídrico a 20% por 10s. Aumento de 4.500x. MP = mulita primária e MS = mulita secundária..	148
Figura 5.21: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da superfície da amostra queimada a 1340°C e atacada com ácido fluorídrico a 20% por 10s. Aumento de 9.000x. MP= mulita primária e MS= mulita secundária.	149
Figura 5.22: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da seção transversal da amostra queimada a 1420°C e atacada com ácido fluorídrico a 40% por 10s. Aumento de 100x..	150
Figura 5.23: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da seção transversal da amostra queimada a 1420°C e atacada com ácido fluorídrico a 40% por 10s. Aumento de 500x.	150
Figura 5.24: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da seção transversal da amostra queimada a 1340°C e atacada com ácido fluorídrico a 20% por 10s. Aumento de 2.000x. Pontos selecionas para análise de A a F..	151
Figura 5.25: Análise química qualitativa elementar por microsonda EDX acoplado ao MEV da porcelana tradicional. Espectogramas dos pontos mostrados na Figura 5.24. O pico “Au” corresponde ao material de revestimento da amostra.	152
Figura 5.26: Difratoograma da porcelana tradicional queimada a 1200°C.	154
Figura 5.27: Difratoograma da porcelana tradicional queimada a 1240°C.	155
Figura 5.28: Difratoograma da porcelana tradicional queimada 1280°C.	155
Figura 5.29: Difratoograma da porcelana tradicional queimada a 1320°C..	155
Figura 5.30: Difratoograma da porcelana tradicional queimada a 1340°C.	156
Figura 5.31: Difratoograma da porcelana tradicional queimada a 1380°C.	156
Figura 5.32: Difratoograma da porcelana tradicional queimada a 1420°C..	156
Figura 5.33: Caracterização tecnológica da porcelana pó de vidro.	158
Figura 5.34: Curva de gresificação da porcelana pó de vidro..	159
Figura 5.35: Variação da porosidade aparente com a temperatura de queima da porcelana pó de vidro.	160
Figura 5.36: Variação da densidade aparente com a temperatura de queima da porcelana pó de vidro.	161
Figura 5.37: Variação da resistência mecânica com a temperatura de queima da porcelana pó de vidro.	162
Figura 5.38: Variação da perda de massa com a temperatura de queima da porcelana pó de vidro.	162
Figura 5.39: Cor de queima dos corpos-de-prova da porcelana pó de vidro.	163
Figura 5.40: Fotomicrografia em MEV da porcelana pó de vidro queimada à temperatura de 1200°C. Aumento de 100x e 500x.	165

Figura 5.41: Fotomicrografia em MEV da porcelana pó de vidro queimada à temperatura de 1220°C. Aumento de 100x e 500x..	165
Figura 5.42: Fotomicrografia em MEV da porcelana pó de vidro queimada à temperatura de 1240°C. Aumento de 100x e 500x..	166
Figura 5.43: Fotomicrografia em MEV da porcelana pó de vidro queimada à temperatura de 1260°C. Aumento de 100x e 500x..	166
Figura 5.44: Fotomicrografia em MEV da porcelana pó de vidro queimada à temperatura de 1280°C. Aumento de 100x e 500x..	167
Figura 5.45: Fotomicrografia em MEV da superfície da porcelana pó de vidro, queimada à temperatura de 1240°C, e atacada com HF a 40% por 5s. Aumento de 500x..	168
Figura 5.46: Fotomicrografia em MEV da secção transversal da porcelana pó de vidro, queimada à temperatura de 1240°C, e atacada com HF a 40% por 5s. Aumento de 785x..	169
Figura 5.47: Fotomicrografia em MEV da superfície (esquerda) e da secção transversal (direita) da porcelana pó de vidro, queimada à temperatura de 1240°C, e atacada com HF a 40% por 5s. Aumento de 100x..	170
Figura 5.48: Fotomicrografia em MEV da secção transversal da porcelana pó de vidro, queimada à temperatura de 1240°C. Ataque com HF 40% por 5s. Aumento de 1500x..	170
Figura 5.49: Fotomicrografia em MEV da secção transversal da porcelana pó de vidro queimada na temperatura de 1280°C. Ataque com HF 40% por 5s. Aumento de 3650x..	171
Figura 5.50: Fotomicrografia em MEV da secção transversal da porcelana pó de vidro, queimada à temperatura de 1280°C. Ataque com HF 40% por 5s. Aumento de 100x e 500x..	171
Figura 5.51: Fotomicrografia em MEV da porcelana pó de vidro, queimada à temperatura de 1240°C, e atacada com HF 20% por 10s. A, B, C e D são pontos selecionados para análise por microsonda. Aumento de 1500x..	172
Figura 5.52: Análise elementar quantitativa por microsonda EDX acoplada ao MEV da amostra pó de vidro, queimada à temperatura de 1240°C, e atacada com HF 20% por 10s. Espectogramas dos pontos (A, B, C e D) mostrados na Figura 5.51. O pico “Au” corresponde ao material de revestimento da amostra..	173
Figura 5.53: Difratoograma da porcelana pó de vidro queimada à temperatura de 1200°C..	175
Figura 5.54: Difratoograma da porcelana pó de vidro queimada à temperatura de 1220°C..	175
Figura 5.55: Difratoograma da porcelana pó de vidro queimada à temperatura de 1240°C..	176
Figura 5.56: Difratoograma da porcelana pó de vidro queimada à temperatura de 1260°C..	176
Figura 5.57: Difratoograma da porcelana pó de vidro queimada à temperatura de 1280°C..	176

Figura 5.58: Comparação da curva de gresificação da porcelana tradicional (tradic.) com a da porcelana pó de vidro (pó vd). Retração linear (Retr.) e Absorção de água (abs.).	177
Figura 5.59: Comparação do módulo de ruptura (MOR) da porcelana tradicional com o da porcelana pó de vidro (pó Vd).	179
Figura 5.60: Comparação da densidade final da porcelana tradicional com a da porcelana pó de vidro (pó Vd).	180
Figura 5.61: Fotomicrografia em MEV das microestruturas da porcelana pó de vidro e da porcelana tradicional ambas queimadas à temperatura de 1200°C. Aumento de 500x.	182
Figura 5.62: Fotomicrografia em MEV das microestruturas da porcelana pó de vidro e da porcelana tradicional ambas queimadas à temperatura de 1240°C. Aumento 500x.	183
Figura 5.63: Fotomicrografia em MEV das microestruturas da porcelana pó de vidro e da porcelana tradicional ambas queimadas à temperatura de 1280°C. Aumento 500x.	183
Figura 5.64: Fotomicrografia em MEV das microestruturas da porcelana pó de vidro (queimada 1240°C) e da porcelana tradicional (queimada a 1340°C). Aumento 100x.	184
Figura 5.65: Fotomicrografia em MEV da microestrutura da porcelana tradicional queimada à temperatura de 1340°C. Aumento 1500x.	185
Figura 5.66: Fotomicrografia em MEV das microestruturas da porcelana pó de vidro e da porcelana tradicional ambas queimadas à temperatura de 1240°C e atacadas com HF a 40% por 10s. Aumento 500x.	186
Figura 5.67: Fotomicrografia em MEV das microestruturas da porcelana pó de vidro (queimada 1240°C) e da porcelana tradicional (queimada a 1340°C), atacadas com HF a 40% por 10s. Aumento 1500x. Q = quartzo; MP = mulita primária e MS = mulita secundária.	187
Figura 5.68: Difrátograma da porcelana pó de vidro, queimada à temperatura de 1240°C.	187
Figura 5.69: Difrátograma da porcelana tradicional, queimada à temperatura de 1340°C.	188
Figura 5.70: Módulo de ruptura das porcelanas pó de vidro (queimada a 1240°C) e porcelana tradicional (queimada 1340°C). As barras nos pontos indicam o desvio padrão.	190
Figura 5.71: Absorção de água da porcelana pó de vidro (queimada a 1240°C) e da porcelana tradicional (queimada a 1340°C).	190
Figura 5.72: Densidades da porcelana pó de vidro (queimada a 1240°C) e porcelana tradicional (queimada a 1340°C).	191
Figura 5.73: Relação do módulo de ruptura com a densidade das porcelanas pó de vidro (queimada a 1240°C) e porcelana tradicional (queimada a 1340°C).	191

Figura 5.74: Módulo de Weibull para a porcelana pó de vidro (queimada em 1240°C)..	196
Figura 5.75: Módulo de Weibull para a porcelana tradicional (queimada em 1340°C)..	197
Figura 5.76: Fotomicrografia em MEV da porcelana tradicional, queimada a 1340°C e atacada com HF 20% por 10s. Aumento de 600x..	198
Figura 5.77: Fotomicrografia em MEV da porcelana tradicional, queimada a 1380°C. Aumento de 770x..	200
Figura 5.78: Fotomicrografia em MEV da porcelana tradicional, queimada a 1420°C. Aumento de 370x..	201
Figura 5.79: Fotomicrografia em MEV da porcelana pó de vidro, queimada a 1200°C. Aumento de 500x..	201
Figura 5.80: Fases cristalinas obrigam a trinca a contorná-las ou causam a bifurcação da trinca..	202

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Os segmentos industriais e a aplicação de cerâmicos.	09
Tabela 3.2: Quadro comparativo das propriedades mecânicas de metais, cerâmicos e polímeros a temperatura ambiente.	10
Tabela 3.3: Formas de expressar o percentual de componentes numa formulação.	15
Tabela 3.4: Composição de vários tipos de porcelanas.	15
Tabela 3.5: Formulações típicas de porcelana dura.	16
Tabela 3.6: Formulações de louça de hotelaria.	16
Tabela 3.7: Formulações típicas de louça de pó-de-barro semivítrea.	16
Tabela 3.8: Formulações de pisos.	16
Tabela 3.9: Formulações de azulejos.	17
Tabela 3.10: Intervalo de queima para cerâmicas triaxiais.	17
Tabela 3.11: Produção anual x segmento industrial.	18
Tabela 3.12: Produção por segmento.	18
Tabela 3.13: Composição química do caulim expressa na forma de seus principais minerais.	31
Tabela 3.14: Composição ideal de 3 tipos de feldspatos, potássico, sódico e cálcico.	35
Tabela 3.15: Classificação de matérias-primas ricas em feldspatos.	36
Tabela 3.16: Produto e tipo de fabricação.	44
Tabela 3.17: Fases de uma porcelana queimada em várias temperaturas e mantida na temperatura máxima por 3 horas	70
Tabela 3.18: Composição típica do vidro soda-cálcico.	102
Tabela 3.19: Perfil da coleta seletiva no Brasil.	103
Tabela 3.20: Distribuição dos produtos no lixo reciclado.	103
Tabela 4.1: Composição química do quartzo.	104
Tabela 4.2: Composição química do caulim.	105
Tabela 4.3: Composição química do feldspato.	106
Tabela 4.4: Formulações de Porcelana Tradicional e Porcelana Pó de vidro utilizadas neste trabalho.	114
Tabela 4.5: Condições de queima.	115
Tabela 4.6: Formulações utilizadas na preparação dos corpos de prova.	116
Tabela 4.7: Caracterização tecnológica das amostras em diferentes tempos de moagem. Temperatura de queima de 1240°C.	125

Tabela 5.1: Propriedades das amostras antes da queima. Média de 10 valores.	132
Tabela 5.2: Caracterização tecnológica em relação a temperatura de queima. Média de 10 valores.	132
Tabela 5.3: Relação entre a análise química e as fases formadas, conforme as Figuras 5.24 e 5.25.	153
Tabela 5.4: Propriedades das amostras antes da queima. Porcelana Pó de vidro.	157
Tabela 5.5: Caracterização tecnológica após queima da porcelana pó de vidro em relação à temperatura de queima.	158
Tabela 5.6: Relação entre a análise química e as fases formadas, conforme as Figuras 5.51 e 5.52.	174
Tabela 5.7 Comparação da absorção de água, densidade e MOR entre as porcelanas tradicional e pó de vidro, em relação a temperatura de queima.	187
Tabela 5.8: Valores da Tenacidade à fratura (K_{IC}), energia específica de superfície (γ) e tamanho de defeito controlador (c'). Porcelana pó de vidro. Temperatura de queima 1240°C.	194
Tabela 5.9: Valores da Tenacidade à fratura(K_{IC}), energia de superfície (γ) e tamanho de defeito controlador (c'). Porcelana tradicional. Temperatura de queima 1340°C.	195

RESUMO

O uso de pó de vidro soda-cálcico reciclado de embalagens transparentes foi investigado em uma formulação de cerâmica branca triaxial. As propriedades técnicas, enfatizando-se a resistência mecânica e a microestrutura, foram estudadas, correlacionando-as com a influência da temperatura de queima. A fim de se melhor avaliar estes parâmetros foi confeccionada uma formulação de porcelana tradicional. Assim, a formulação Pó de vidro (PV) é de 50% de caulim, 25% de quartzo e 25% de pó de vidro, enquanto na Tradicional (PT) tem-se 25% de feldspato e mesmo teores das demais matérias-primas. Ambas foram sinterizadas em um mesmo ciclo térmico em forno mufla (taxa de aquecimento de 150°C/h e 30 minutos na temperatura máxima).

A porcelana PV alcançou as melhores características técnicas na temperatura de 1240°C, enquanto a PT, em 1340°C. Essa diferença de 100°C na sinterização representa um ganho significativo em termos de custo de queima, porém, como um fundente enérgico, o intervalo de gresificação da porcelana de pó de vidro é mais restrito. Nesta condição de queima (1240°C), a PV apresentou os seguintes parâmetros: absorção d'água de 0,39%, porosidade aparente de 0,88%, densidade de 2,28 g/cm³, retração linear de 8,8%, carga de 1850N e módulo de ruptura de 38 MPa. Em 1340°C a porcelana PT, apresentou absorção d'água de 0,34%, porosidade aparente de 0,84%, densidade de 2,48g/cm³, retração linear de 12,2%, carga de 1920N e módulo de ruptura de 46 MPa.

Na análise da resistência mecânica, a PT apresentou maior MOR, maior K_{IC} (1,6 MPa m^{1/2}, enquanto PV alcançou 1,3 MPa m^{1/2}) e maior módulo de Weibull (16,8, enquanto 12,8 para PV). Por meio da análise da microestrutura e fases formadas foi possível explicar as diferenças entre as formulações. Encontrou-se a presença de mulita secundária espalhada por toda matriz microestrutural na PT, que cristaliza a partir do feldspato. A anortita foi detectada por difração de raios-X na PV, mas sua quantidade é limitada pelo baixo teor de cálcio nesta formulação. Assim, uma microestrutura de diferentes tipos e teores de fases explica a maior resistência da porcelana Tradicional.

Portanto, neste, trabalho, além do desenvolvimento de um produto com uma formulação inédita (PV), foi possível analisar as características e propriedades, que garante o emprego desta cerâmica em quase todas aplicações de uma porcelana. Há uma restrição quanto a produtos de resistência mais elevada. Por outro lado, tem-se um ganho considerável no custo de produção e na preservação do ambiente, devido ao uso de um material reciclado.

ABSTRACT

The use of recycled powder of soda-lime glass from transparent pot and bottles was investigated in a triaxial whiteware batch. The technical properties, emphasizing mechanical strength and microstructure, were studied and correlated to sintering temperature. In order to improve the evaluation of the parameters, it was formulated a traditional porcelain so that data could be easily comparable. Thus, glass powder porcelain (GP) batch is 50% kaolin, 25% quartz and 25% powder of glass and Traditional porcelain (TP) is 25% feldspar and the same level of quartz and kaolin raw materials. The porcelains were sintered in the same thermal cycle in a muffle (heating rate 150°C/h and 30 minutes at the maximum temperature).

The GP reached its best technical properties at sintering temperature 1240°C while TP at 1340°C. This difference of 100°C means a significant reduction at sintering costs, however, as a power flux, the powder of glass makes a smaller sintering range for GP. At 1240°C GP has the following technical parameters: water absorption 0.39%, apparent porosity 0.88%, density 2.28 g/cm³, linear retraction 8.8%, load 1850N and modulus of rupture (MOR) 38 MPa. At 1340°C, TP has, water absorption 0.34%, apparent porosity 0.84%, density 2.48cm³, linear retraction 12.2%, load 1920N and modulus of rupture 46 MPa.

In the analysis of mechanical strength, TP showed a higher MOR, higher K_{IC} (TP: 1.6 MPa m^{1/2}, and GP: 1.3 MPa m^{1/2}) and higher Weibull parameter (TP: 16.8. GP: 12.8). Through the microstructure and phases formed analysis it was explained the differences between the porcelains. It was found out secondary mullite spread for all matrix in TP, which crystallize from feldspar melting. Anorthite was detected in diffraction X-ray analysis in GP, but its level should be limited for the low content of calcium in the batch. Thus, TP microstructure is different of GP, concerning phase's types and level, what explains the higher TP strength.

Therefore, in this work, besides the development of a porcelain product with an origin formulation it was analyzed the main characteristics and properties which guarantee the use of this ceramic material in the majority of applications of traditional porcelain. There is a restriction in products of very high strength. On the other side, there are considerable advantages in cost reduction and environmental protection, due to the use of a recycled material.

1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas brancas triaxiais representam historicamente uma das primeiras conquistas tecnológicas no mundo ocidental, na área de cerâmicas. A busca de um produto de características semelhantes à porcelana chinesa trouxe aos pesquisadores da época a abordagem de diversos aspectos que são avaliados corriqueiramente pelos ceramistas de hoje, sempre que desejam desenvolver um novo material. Assim, há três séculos atrás, começou-se a investigar as propriedades das matérias-primas (principalmente a influência qualitativa e quantitativa sobre um corpo cerâmico), o efeito do calor sobre estas matérias-primas, os compostos responsáveis pela coloração e manchamento das peças, além do estudo das variáveis que influenciam sobre a resistência mecânica, dilatação térmica e demais propriedades. Além de se aprofundarem no estudo dos materiais, os técnicos impulsionaram o aprimoramento de fornos, permitindo a queima em temperaturas mais elevadas. Mais tarde, houve também o desenvolvimento de esmaltes.

As porcelanas abrangem quase todos os aspectos que formam o complicado processo de manufatura dos produtos cerâmicos. A primeira questão a ser abordada é a escolha e seleção de matérias-primas. Em seguida, vem o processamento, onde se deve decidir, por exemplo, qual a proporção das matérias-primas a ser utilizada, que tipo e quanto tempo de moagem. Neste mesmo item, deve-se escolher entre a utilização de maior quantidade fundente ou de se reduzir a granulometria dos materiais mais refratários, em uma formulação. Outras questões são resolvidas no que tange à conformação das peças. No preparo por colagem, tem-se o complexo sistema que rege a qualidade de uma barbotina, influenciado pelas cargas presentes na suspensão, tipo de aditivos, quantidade dos mesmos, etc. Já na preparação por prensagem, avaliam-se as propriedades do pó, como a distribuição de tamanho de grãos, a influência deste fator na porosidade das peças, o atrito entre grãos, o preenchimento do molde, entre outros parâmetros. Por fim, verifica-se a influência da secagem e da queima.

No processo de secagem, deve-se analisar o tipo de secador, a umidade e a temperatura no secador, a geometria das peças e o tempo disponível para a secagem. Os fatores que governam a difusão da água do interior da peça até a superfície e a migração para longe da interface peça-ar circundante, devem ser também avaliados. De um modo geral, ao se manipular as propriedades do material, buscando-se a otimização para a secagem, afeta-se quase todas etapas do processo, tendo-se, portanto, um sistema de multi-variáveis que deve

ser pensado como um todo. Muitos defeitos de um produto podem originar-se durante a secagem, como distorções e empenamento do item.

A queima de porcelanas promove as reações físico-químicas que determinam as propriedades finais dos produtos cerâmicos. Assim, deve-se considerar as limitações cinéticas, o desenvolvimento das fases e as complexidades da microestrutura. De um modo geral, todas as etapas anteriores, desde a preparação das matérias-primas até as condições de secagem, vão influenciar na escolha do ciclo de queima. Neste, deve-se considerar o tipo de forno, a atmosfera de queima, a temperatura e o tempo deste processo. Estas questões tecnológicas a serem avaliadas estão diretamente relacionadas com a qualidade e o custo dos produtos.

Todas essas variáveis abordadas sobre a manufatura de porcelanas devem ser conhecidas e estudadas profundamente a fim de se elevar a qualidade destes produtos cerâmicos, o que é fundamental em uma economia globalizada, onde as importações e exportações começam a alcançar uma dimensão jamais vista antes. Parece que para os produtos cerâmicos, o fator “proximidade aos centros de consumo”, começa a pesar menos no comércio internacional.

A globalização que surgiu como promessa de oferecer novos mercados às indústrias nacionais, trouxe à tona, por outro lado, a exposição do mercado interno aos produtos estrangeiros. Para um país com baixo poder de barganha no âmbito mundial, como é o Brasil, não deixa de ser assustador. Então, mais do que nunca, é necessário investir em pesquisa e tecnologia, a fim de se baixar o custo de produção e atingir um alto padrão de qualidade, atendendo-se tanto às normas brasileiras quanto às estrangeiras. Pois, como disse A. Boschi: “Quem quiser sobreviver no mercado nacional, deve-se preparar para exportar” (Boschi, 2001).

O setor de revestimentos cerâmicos teve um consumo de 4.220 milhões de m², sendo os maiores produtores a China (~ 1.400 milhões de m²), Itália (~ 610 milhões de m²), Espanha (~580 milhões de m²), Brasil (~400 milhões de m²) e Turquia (180 milhões de m²), que representam 60 % da produção mundial, em dados referentes ao ano de 1999 (Ribeiro, 1999). Os maiores exportadores são Itália e Espanha que detém 66,4% do mercado. A produção chinesa atende basicamente o mercado interno, entretanto, para os próximos anos, os especialistas apontam para a chegada maciça do produto chinês ao mercado mundial, representando uma forte ameaça para os demais países produtores, com potencial para dominar o mercado nas próximas décadas. Por outro lado, deve-se destacar o exemplo espanhol que nos últimos anos alcançou o patamar de produção da Itália, tradicional líder do

setor a décadas, apresentando um produto de alto padrão de qualidade, resultado do desenvolvendo tecnológico neste país que começa a colher os frutos do investimento feito em pesquisa. O Brasil apresenta uma quantidade significativa em termos de volume de produção, porém se for analisado um produto que depende de um processo tecnologicamente mais sofisticado, como o grés porcelanato, tem-se apenas quatro empresas responsáveis por toda produção nacional, o que corresponde a aproximadamente 1% do total de revestimento cerâmico manufaturado. Quantitativamente, o número de peças de grés porcelanato está muito aquém do produzido na Itália, e mesmo com um crescimento de 8,5% de 1997 a 2000, ainda é pouco, considerando-se as vantagens técnicas que este produto possui em relação a seus concorrentes.

Diversos setores industriais brasileiros são passíveis de crítica, principalmente quando se comparam dados com outros países. Pode-se assumir uma perspectiva pessimista que, no entanto, não gerará benefícios para ninguém. Não obstante, é possível inspirar-se no exemplo espanhol, cujo investimento em tecnologia e pesquisa levou ao desenvolvimento do país no setor cerâmico, possuindo hoje um parque industrial moderno e extremamente competitivo.

Ao propor um trabalho na área de cerâmicas finas, estudando-se o sistema de cerâmicas brancas triaxiais, procurar-se-á gerar informações que de alguma maneira possam contribuir ao desenvolvimento deste setor, ainda incipiente no Brasil. Por conseguinte, além do caráter científico, pretende-se dar uma abordagem tecnológica a este trabalho, com resultados que possam ser aplicados na indústria.

Neste estudo, empregam-se duas formulações triaxiais, uma de porcelana tradicional composta de feldspato, caulim e quartzo, e outra onde se substitui o feldspato, responsável pela formação de fase vítrea em temperatura mais baixa, por pó de vidro soda-cálcico, mantendo-se a proporção das demais matérias-primas inalteradas. Deste modo, analisa-se as propriedades de duas porcelanas, o efeito da temperatura de sinterização sobre elas, a microestrutura, as fases formadas, procurando-se relacionar estas com as reações químicas que procedem nas amostras.

A opção por analisar as propriedades e caracterizar uma formulação utilizando-se o pó de vidro, teve como principal objetivo enriquecer em informações este trabalho. O emprego deste material que provém do reaproveitamento de embalagens de vidro transparente, apresenta a vantagem de se agregar alto valor a um produto passível de reciclagem, que existe em abundância e de baixo custo. A possibilidade de se diminuir o emprego de feldspatos

representa um ganho ambiental considerável, uma vez que toda atividade de mineração traz prejuízos ao meio.

As matérias-primas foram selecionadas e preparadas por moagem à seco. A proporção entre as matérias-primas foi escolhida com base na literatura, de modo a obter-se uma formulação típica de porcelanas brancas. A conformação das peças é feita por prensagem semi-seca. O procedimento experimental foi determinado de modo a poder-se comparar a formulação tradicional com a formulação de pó de vidro. Na queima das peças, variaram-se as temperaturas máximas, mantendo-se sempre o mesmo ciclo de queima. A caracterização tecnológica foi realizada determinando-se a absorção d'água, a porosidade aparente, a retração linear, a perda de peso e a resistência mecânica à flexão. Estes dados foram relacionados com a microestrutura e com a formação das fases, onde se aprofundou a análise das amostras, procurando-se determinar quais propriedades e quais parâmetros apresentam maior influência sobre a qualidade das peças cerâmicas.

Os resultados dos experimentos são comparados com dados de outros autores, com base na pesquisa bibliográfica, de maneira que as teorias que procuram explicar o comportamento de materiais cerâmicos, como os principais fatores que influenciam sobre a resistência mecânica serão avaliados. A partir destas informações serão propostas algumas sugestões a fim de se elucidar o comportamento dos materiais analisados neste trabalho, procurando-se verificar os fatores mais importantes na determinação da resistência mecânica. Como principal resultado, será proposto um modelo teórico-prático cujos principais parâmetros devem estar baseados na microestrutura e expliquem a resistência mecânica das peças aqui analisadas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi de avaliar as propriedades de cerâmicas brancas triaxiais, considerando-se todo o processo de produção, desde a preparação das matérias-primas até a queima, comparando-se uma porcelana tradicional (caulim, feldspato e quartzo) com uma formulação onde se substitui o feldspato por pó de vidro soda-cálcico. Em especial, analisou-se a resistência mecânica, a microestrutura e as fases formadas das amostras queimadas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para se atingir o objetivo geral deste trabalho, considerando-se todos aspectos tecnológicos e a abordagem de um produto de formulação inédita, foram determinadas diversas metas a serem alcançadas a fim de garantir a validade dos resultados experimentais de acordo com os preceitos teóricos, mas reproduzindo-se em laboratório condições próximas à realidade industrial. Deste modo, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- 1) Seleção de matérias-primas que estejam sendo utilizadas pela indústria ou que possam ser utilizadas pela mesma.
- 2) Caracterização das matérias-primas segundo sua composição química e propriedades físicas, tais como umidade higroscópica, perda ao fogo, distribuição granulométrica e mineralogia.
- 3) Preparação das matérias-primas de acordo com a prática industrial, garantindo a pureza, homogeneidade e distribuição granulométrica apropriada para porcelanas.
- 4) Processamento cerâmico de acordo com a produção para pisos ou porcelanas, empregando-se conformação por prensagem. Para tanto, foram analisadas a umidificação, a granulação da massa, a pressão por compactação e a densidade dos corpos a seco.
- 5) Obtenção das curvas de gresificação, onde são comparadas as duas formulações propostas, obtendo-se a temperatura de queima ideal.

- 6) Caracterização das propriedades físicas das peças queimadas, como porosidade aparente, absorção de água, retração linear, perda ao fogo, resistência mecânica, e análise da microestrutura e das fases formadas.
- 7) Correlação entre a microestrutura e fases formadas com as propriedades mecânicas das amostras, medindo-se a resistência a tensão de ruptura por flexão a quatro pontos.
- 8) Determinação do parâmetro de tenacidade à fratura e do módulo de Weibull, no aprofundamento do estudo sobre resistência mecânica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATERIAIS CERÂMICOS

3.1.1 DEFINIÇÃO

Cerâmicos são definidos como materiais inorgânicos, não metálicos, formados por ligações iônicas e/ou covalentes. A composição química varia consideravelmente, desde simples componentes até misturas de vários elementos, tomando forma complexa. As propriedades dos materiais cerâmicos variam muito devido às diferenças nas ligações químicas, na estrutura cristalina e na microestrutura. Em geral, pode-se dividir em cerâmicos tradicionais e avançados. Os primeiros são feitos de argila, sílica e feldspato, encontrando aplicação em tijolos, azulejos e porcelanas. Já os cerâmicos avançados consistem principalmente de composto puros ou praticamente puros tais como alumina, carbetos de silício e zircônia, cujo processo de fabricação exige parâmetros bem definidos e controlados.

3.1.2 OS MATERIAIS CERÂMICOS COMO UMA CLASSE

Devido a natureza da ligação química, encontram-se diversas propriedades que são comuns a maioria dos materiais cerâmicos as quais diferem bastante de outras classes de materiais como os metais e os polímeros.

Como uma classe os materiais cerâmicos apresentam:

- Ponto de fusão elevado
- Módulo de elasticidade alto
- Dureza elevada
- Fragilidade
- Alta resistência ao desgaste
- Baixa resistência ao choque térmico
- Baixa dilatação térmica
- Elevada resistência química
- Não oxidáveis
- Baixa condutividade térmica e elétrica
- Paramagnetismo

Existem, entretanto, exceções entre os materiais cerâmicos que apresentam propriedades bastante peculiares. Por exemplo, pode-se citar o carbetto de silício (SiC) que possui alta resistência mecânica e condutividade térmica maior que o aço. O vidro de sílica fundida é usado em fornalhas devido a alta resistência ao choque térmico. Como exemplo de cerâmicos de elevada condutividade elétrica (“resistência zero”), tem-se os supercondutores, como os cupratos – YBa_2CrO_7 , que apresentam supercondutividade elétrica a temperaturas relativamente elevadas (cerca de 93 K), se comparadas com as temperaturas onde os metais apresentam supercondutividade elétrica.

As propriedades vão variar entre os materiais cerâmicos, devido a estes possuírem diferentes estruturas cristalinas, microestrutura e acabamento superficial (ou macroestrutura). Assim, mesmo um material de idêntica composição química pode apresentar propriedades completamente distintas, como é o caso do diamante e do grafite.

3.1.3 OS MATERIAIS CERÂMICOS EM DIVERSOS SEGMENTOS INDUSTRIAIS

Os materiais cerâmicos podem ser muito versáteis e por apresentarem um conjunto de propriedades podem encontrar aplicações bem diversas. Essas aplicações requerem muitas vezes um “compromisso” entre propriedades, de modo que, por exemplo, além de resistir ao desgaste, é preciso que o material resista a altas temperaturas. A lista a seguir mostra diversas aplicações de um material cerâmico:

- Argilas: Composição: $(\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2)$. Aplicações: vasos, tijolos, pisos, artesanato.
- Vidro Pyrex (SiO_2 - B_2O_3 - Ni_2O): Aplicações: a altas temperaturas e choque térmico, mobília para fornos, equipamentos para indústria química.
- SIALON ($\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$). Aplicações: Ferramentas de corte, partes resistentes à abrasão.
- Carbetto de silício: material abrasivo, elementos aquecedores de fornos (resistências), lixas diversas, partes de turbinas, placa refratária para fornos contínuos, ferramentas, revestimentos em reatores, filtros, sensores.
- Granito (alumino - silicato). Aplicações: fachadas, mobiliário, peças decorativas;
- Alumina: Almofaris, elementos para moagem (bolas), peças para equipamentos da indústria têxtil (tensores, guia fio, passa fio), peças para equipamentos de pesca (parte de carretilhas sujeitas ao desgaste e argolas), substrato para micro circuitos, isolantes térmicos, pistões, discos e bicos cerâmicos.
- Zircônia: Matrizes de extrusão, de fundição contínua e de trefilação, ferramentas de corte (tesouras, facas, guilhotina, etc) revestimentos de barreiras térmicas, filtros cerâmicos, componentes resistentes à abrasão, peças resistentes a corrosão, isolantes térmicos, esmaltes, corantes, próteses, partes de motores e turbinas.
- Carbetto de tungstênio: ferramentas de usinagem, pontas de perfuração, revestimentos contra desgaste, brocas, abrasivos, peças para instrumentos de precisão.

A Tabela 3.1 apresenta diversos ramos da indústria onde são empregados os materiais cerâmicos.

Tabela 3.1: Os segmentos industriais e a aplicação de cerâmicos.

Cerâmica Tradicional	Exemplos
Produtos argilosos	Tijolos, tubulações, telhas, lajotas (pisos e azulejos), revestimentos de chaminé
Porcelana branca	Porcelana de mesa (louças), porcelanatos, grês, azulejos, porcelana sanitária, porcelana elétrica, porcelana dentária, cerâmicos de decoração e arte
Refratários	Tijolos e produtos monolíticos são usados na indústria do ferro e aço, metais não ferrosos, vidros, cimentos, cerâmicos, conversão de energia, petrolífera e química
Vidros	Vidros planos (janelas), containers (garrafas), vidros prensados e soprados (pratos, etc), fibra de vidro (isolantes), e vidros avançados/especiais (fibra ótica)
Abrasivos	naturais (granada, diamante, etc.), sintéticos (carbeto de silício, diamante, alumina fundida, etc.). Abrasivos são usados para moagem, corte, polimento, brunidura
Cimentos	Concreto para estradas, pontes, edifícios, represas, etc.
Cerâmicos Avançados	
Estrutural	Peças para resistir ao desgaste, biocerâmicos, ferramentas de corte, componentes de motores
Elétrica	Capacitores, isolantes, substratos, empacotamento de circuito integrado, piezoelétricos, magnéticos e supercondutores.
Revestimentos	Componentes de motores, instrumentos de corte, peças industriais de desgaste
Química e ambiental	Filtros, membranas, catalisadores, suporte de catalisadores

Fonte: Adaptado de American Ceramic Society, 1999 – página na internet.

3.1.4 COMPARAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES DE MATERIAIS CERÂMICOS COM OUTRAS CLASSES DE MATERIAIS.

Considerando-se as propriedades que são comuns aos materiais como uma classe (por exemplo, é sabido que metais são bons condutores), como foi apresentado no Item 3.1.2, pode-se fazer uma comparação entre as classes de materiais, como mostra a Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Quadro comparativo das propriedades mecânicas de metais, cerâmicos e polímeros a temperatura ambiente.

	METAIS	CERÂMICOS	POLÍMEROS
Dureza	média	alta	baixa
Tenacidade	média	baixa	alta
Fragilidade	não	sim	não
Resistência ao impacto	alta	baixa	alta
Ductibilidade	média	não	alta
Condutividade térmica	sim	baixa	baixa
Condutividade elétrica	alta	baixa	baixa
Resistência à corrosão	oxida-se	sim	sim
Resistência térmica	média	alta	baixa
Combustível	não	não	sim

3.1.5 OS MATERIAIS CERÂMICOS EM USO

A fim de se selecionar um material cerâmico para uma determinada aplicação, pode-se considerar os critérios a seguir: propriedades adequadas e compromisso entre elas, viabilidade de ser processado na forma adequada, seja economicamente viável (matéria-prima e processo), relação resistência mecânica e densidade, confiabilidade, vida útil e que possa ser reciclado.

No caso da resistência mecânica de um material, sabe-se que em serviço, alguns critérios devem ser considerados, de modo que esta resistência dependerá da composição, e da microestrutura (esta dependendo intrinsecamente do processo de fabricação) e das condições de serviço (atmosfera, temperatura, variações de temperatura, fadiga, fluência).

A diferença entre um material e outro, em relação à resistência mecânica, está no fator de intensidade de tensões K (K_{Ic} parâmetro do material denominado "tenacidade à fratura", onde o defeito fica sob tensão de tração), que serve como fator de escala para definir a magnitude do campo de tensões e do defeito (Madruga, 1999; Bergmann, 2000).

3.2 PORCELANAS BRANCAS TRIAXIAIS

O termo “porcelanas triaxiais” refere-se aos produtos formados principalmente por três matérias-primas distintas. Cada uma concede à peça uma característica específica, tendo-se a argila ou caulim que dá a plasticidade, o feldspato que é o principal fundente e a sílica que é responsável pela estrutura da peça. A Figura 3.2 mostra o diagrama de três eixos onde cada matéria-prima corresponde a um vértice.

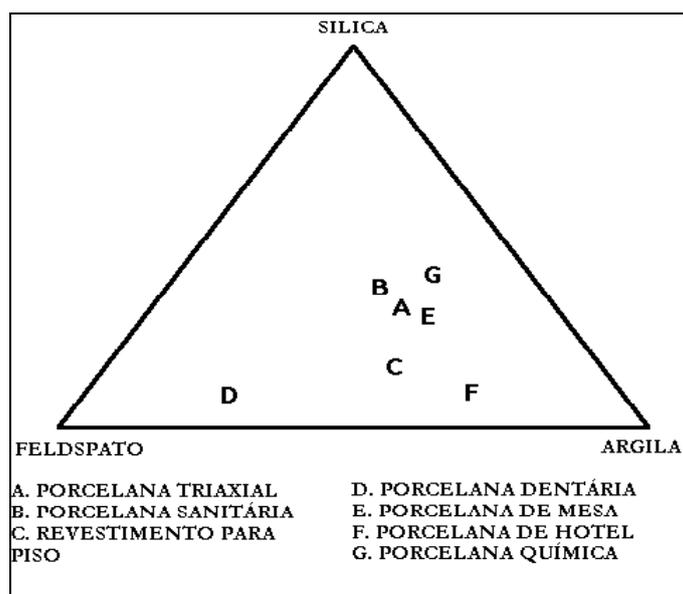


Figura 3.1: Diagrama triaxial mostrando a composição dos principais produtos de cerâmicas brancas.

Na Figura 3.1 estão apresentados diversos produtos cerâmicos, onde cada letra representa um produto. O percentual de cada uma das três matérias-primas que compõem a formulação varia conforme a proximidade de cada vértice.

3.2.1 DEFINIÇÃO E NOMECLATURA BRASILEIRA

De modo abrangente, as cerâmicas brancas podem simplesmente ser definidas como um produto denso e branco de caráter translúcido, com sua formulação típica consistindo de uma mistura de caulim, feldspato e quartzo.

A expressão ‘cerâmica branca’ é proveniente do fato de que, no passado, devido à transparência dos vidrados, procurava-se produzir corpos brancos e isentos de manchas. Posteriormente, com o advento dos vidrados opacos, essa exigência deixou de existir. Assim, os diversos produtos se diferenciam, entre outros fatores, pela temperatura de queima, pela composição da massa e pelo tipo de fundente [Motta, 2001].

Normalmente, a indústria divide a cerâmica branca em três grupos distintos: porcelana, grés e faiança. Estes grupos são definidos em Motta (2001) e transcritos a seguir:

Porcelanas: são fabricadas com massas constituídas a partir de argilominerais (argila plástica e caulim), quartzos e feldspatos bastante puros, os quais são queimados a temperaturas superiores a 1250°C. Os produtos apresentam porosidade próxima a zero e compreendem a porcelana doméstica e de hotelaria (pratos, xícaras, jogos de chá etc.);

porcelana elétrica (isoladores e peças para componentes eletroeletrônicos); e porcelana técnica, que apresentam elevada resistência física ou ao ataque químico.

Grês: é feito a partir de matérias-primas menos puras, podendo incluir rochas cerâmicas como granito, pegmatito e filito como fundentes, ao invés de feldspato puro. Os produtos são queimados por volta de 1250°C e apresentam absorção de água reduzida (geralmente entre 0,5% e 3%). Os principais produtos são os artigos sanitários, também denominados de louças sanitárias, que inclui as diversas peças de lavatório e higiene.

Faiança: são compostos de massas semelhantes ao grês, mas usualmente podem incorporar, diferentemente da composição do grês, fundentes carbonáticos, portadores dos minerais calcita e dolomita. As peças são fabricadas a temperaturas inferiores a 1250°C e caracterizam-se pela maior porosidade (> 3%) e menor resistência do que as porcelanas e o grês. Seus produtos incluem aparelhos de jantar, aparelhos de chá, xícaras e canecas, peças decorativas etc.

3.2.2 DEFINIÇÃO E NOMECLATURA ESTRANGEIRA

As cerâmicas brancas (“*whitewares*”) podem ser definidas segundo a American Society for Testing Materials - ASTM (1994) como: “uma peça queimada consistindo de um corpo cerâmico esmaltado ou não-esmaltado que é comumente branco e de textura fina, designando os produtos classificados em revestimentos (“*tile*”, engloba pisos ou ladrilhos e azulejos), louças (“*china*”), porcelanas (“*porcelain*”), louça semivítrea (*semivitreous ware*), louça de pó-de-barro (“*earthenware*”)”.

Além dos produtos citados pela ASTM, pode-se acrescentar ainda outros, embora possuam algumas particularidades e não tenham a mesma alvura e translucidez de louças e porcelanas, como a louça de pó-de-pedra (“*stoneware*”), que possui uma coloração mais próxima do cinza, fabricada com materiais de pior qualidade e através de processo sem controle e cuidados rigorosos. A louça de ossos (“*bone china*”) é produzida principalmente na Inglaterra e utiliza ossos calcinados como fundente.

O termo porcelana é definido pela ASTM: “cerâmica branca vítrea esmaltada ou não esmaltada, manufaturada pelo processo típico de porcelanas e utilizado para propósitos técnicos, designando a porcelana elétrica, química, mecânica, estrutural e térmica”. O termo louça é definido como: “cerâmica branca vítrea esmaltada ou não esmaltada manufaturada pelo processo típico de louças e utilizado para propósitos não técnicos, designando louças de mesa, sanitária e artística”. A louça comum às vezes denominada semivítrea é mais porosa,

opaca e com vidrado de menor qualidade, enquanto a louça vitrificada é uma cerâmica de maior resistência à abrasão, de melhor qualidade, mas sem função técnica [Shreeve,1980].

3.2.3 CLASSIFICAÇÃO DAS CERÂMICAS BRANCAS TRIAXIAIS

Como pôde ser visto nos Itens 3.2.1 e 3.2.2, a nomenclatura de cerâmicas brancas não se trata de algo de fácil definição, podendo-se encontrar inclusive os termos porcelana sanitária, louça sanitária e grês sanitário, designando o mesmo produto.

Uma classificação usual da cerâmica branca no Brasil baseia-se no teor em peso d'água absorvida pelo corpo cerâmico: denomina-se porcelana quando a absorção é zero (pode-se admitir até 0,5%); grês são designados os materiais com baixíssima absorção (geralmente entre 0,5% e 3%); e louça (ou faiança, majólica, pó-de-pedra) refere-se os corpos mais porosos (geralmente superior a 3%) [Motta, 2001].

Alguns produtos, manufaturados principalmente em outros países, podem ainda ser classificados de acordo com a temperatura de queima, em porcelana dura (“*hard porcelain*”, 1380-1460°C) e macia (“*soft porcelain*”, 1200°C) [Shüller, 1981]. Assim, pode-se encontrar o termo “*hard porcelain*” para designar produtos de mesa (“*table ware*”), hotel (“*hotel ware*”) e até produtos para laboratório (“*laboratory ware*”) [Rado,1971].

De um modo geral, o termo porcelana define os produtos de especificações técnicas mais rígidas (menor absorção de água e maior resistência estrutural) e o termo louça ou faiança (“*china*”, “*stoneware*”) para produtos de especificações um pouco menos rígidas.

A Figura 3.2 apresenta um quadro que relaciona o tipo de produto com a matéria-prima, o processo de conformação e a temperatura de queima. Pode-se observar que o feldspato é utilizado apenas para porcelanas e, eventualmente, no grês porcelânico, enquanto os demais produtos são rochas feldspáticas. Estas propiciam uma menor temperatura de queima e apresentam menor custo, porém, o produto não apresenta a mesma qualidade em termos de resistência mecânica e química, e dificilmente terá a mesma alvura de formulações com feldspato.

CLASSIFICAÇÃO		PRODUTO	Matéria-prima							Moagem via úmida	Moagem via seca	Processo de conformação			Temperatura de Queima (°C)						
Tipo de cerâmica	GRUPO / SETOR		Plástica		Não-plástica							Extrusão	Tornearia	Prensagem	Colaagem	800	900	1.000	1.100	1.200	>1.200
			Argila comum	Argila plástica	Caulim	Feldspato	Filito	Talco	Calcário												
Cerâmica silicática de base argilosa (ou tradicional)	1	Cerâmica Vermelha	Blocos, lajes	P								P									
			Telha	P			O					P	P								
			Agregado leve	P						O		P									
	2	Cerâmica Branca	Grés sanitário		P S	P	O	S	O	P											
			Porcelana Mesa		P	P			P	P	S	S	O								
			Porcelana Electr.		P	P			P	P	S	S	O								
			Faiança		P O	S S	S	P	S	P			P								
	3	Revestimentos	Pisos rústicos	P	O					O		P									
			Pisos via seca	P							P		P								
			Azulejo		P P			O S S	P			P									
			Piso gresificado	O	P S	S P	O	S	P	O	P		P								
			Grês porcelânico		P S	P	O	S	O	P			P								
Outras	4	Refratários			O			O	P												
	5	Isolantes			O			O	P												
	6	Especiais						O	P												
	7	Cimento	S					P S	O	P											
	8	Vidro			S			S P	P												
P		Processo ou composição principal (> 20%)		S		Processo ou composição secundária (< 10%)		O		Processo ou composição ocasional											

Figura 3.2: Principais setores cerâmicos, matérias-primas utilizadas e características do processo de fabricação. Fonte: Motta, 2001.

3.2.4 PRODUTOS E FORMULAÇÕES

Existem várias maneiras para se expressar a composição de uma formulação cerâmica, como pode ser visto na Tabela 3.3. A análise química não distingue se a sílica está na forma amorfa ou cristalina as quais reagem de maneira bastante diferente na queima do material. A formulação de batelada considera a quantidade do tipo de matéria-prima, mas não considera as impurezas presentes nestes materiais, como, por exemplo, a quantidade de quartzo no caulim ou no feldspato. Portanto, a análise quantitativa dos minerais presentes na formulação é a que melhor expressa as características de uma formulação. No entanto, como o teor de impurezas é pequeno em matérias-primas para a indústria cerâmica e a composição mineralógica destas costuma variar bastante, de modo que seja necessário realizar um grande número de análises, normalmente as formulações são expressas na forma de batelada e, eventualmente, faz-se uma análise mineralógica e química, para controle da matéria-prima, e determina-se a presença de algum contaminante.

Tabela 3.3: Formas de expressar o percentual de componentes numa formulação.

<i>Tipo de Formulação</i>	<i>Componente</i>	<i>(%)</i>
Matérias-primas	Caulim	38,5
	Argila plástica	22,2
	Feldspato	26,2
	Quartzo	13,1
Minerais	Argilo-mineral	43,04
	Quartzo	26,46
	Feldspato	30,5
Análise química	SiO ₂	66,71
	Al ₂ O ₃	21,58
	Fe ₂ O ₃	0,47
	CaO	0,61
	MgO	0,37
	K ₂ O	2,93
	Na ₂ O	1,62
	Perda ao fogo	5,54

Fonte: Adaptado de Norton (1987).

Os produtos desenvolvidos a partir de uma formulação triaxial podem ser divididos de acordo com a proporção de cada constituinte da formulação, conforme mostra a Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Composição de vários tipos de porcelanas.

<i>Tipo de cerâmica</i>	<i>Caulim (%)</i>	<i>Feldspato (%)</i>	<i>Quartzo (%)</i>
Macia (<i>Soft</i>)	30...40	25...40	30...40
Dura (<i>Hard</i>)	45...55	20...35	20...30
De mesa	40...60	18...30	12...35
Artística	40..50	22...40	20...32
Sanitária	25...40	30...36	24...45
Técnico-química	60...68	17...30	10...15
Elétrica	40...50	20...28	22...40

Fonte: Adaptado de Shüller (1981) e de Rado (1971).

Os dados da Tabela 3.4 apresentam uma formulação básica, onde os teores das três matérias-primas principais têm uma variação de acordo com o produto desejado, porém ainda numa forma abrangente. As Tabelas 3.5 a 3.9 mostram formulações mais específicas aplicadas na indústria, onde se pode notar a presença de outras matérias-primas, com função geralmente de fundente auxiliar, mas também podem ajustar outras propriedades dos produtos, como por exemplo, a dilatação térmica, resistência ao choque térmico, entre outras. Estas formulações variam também em função da pureza das matérias-primas de cada região.

Tabela 3.5: Formulações típicas de porcelana dura.

	1	2	3	4	5	6
Caulim (%)	50	36	46	60	40	53
Argila plástica(%)						5
Quartzo (%)	24	33	21	19	29	31
Feldspato (%)	27	24	16	19	20	18
greda				2		
Corpo moído	5	7	17			

Fonte: Adaptado de Norton (1987).

Tabela 3.6: Formulações de louça de hotelaria.

	1	2	3	4	5 (alta resistência)	6 (alta resistência)
Caulim (%)	35,6	26,0	34,8	38,2	34	34,0
Argila plástica(%)	6,0	9,5	7,0	6,0	7	9,0
Quartzo (%)	34,0	35,0	35,0	36,3	22	19,5
Feldspato (%)	21,0	21,0	22,0	17,7	18	17,0
Talco	3,4					
Alumina					17	17,5
Greda branca			1,2	0,8	2	
Magnesita				1,0		
Dolomito		1,5				3,0

Fonte: Adaptado de Norton (1987).

Tabela 3.7: Formulações típicas de louça de pó-de-barro semivítrea.

	1	2	3
Caulim (%)	21,7	28	18
Argila plástica(%)	10,2	25	38
Quartzo (%)	48,5	36	32
Feldspato (%)	19,5	11	12

Fonte: Adaptado de Norton (1987).

Tabela 3.8: Formulações de pisos.

	1	2	3	4
Caulim (%)	32	42,0	38	30
Argila plástica(%)				5
Quartzo (%)	9	8,0	8	15
Feldspato (%)	58	58,0	60	55
Talco		2,0	2	
Greda branca	1			
Magnesita				1
Dolomito		1,5		

Fonte: Adaptado de Norton (1987).

Tabela 3.9: Formulações de azulejos.

	1	2	3	4	5	6
Caulim (%)	27	22	31	25		
Argila plástica (%)	29	25	20	25	40	28
Quartzo (%)	33	25	20			
Feldspato (%)	11	3	4			
Talco		10	10	30	60	67
Wolastonita				20		5
Pirofilito		15	15			

Fonte: Adaptado de Norton (1987).

É claro que as propriedades de um produto cerâmico vão depender de outros fatores além da formulação, existindo diferentes processos de fabricação, cujos parâmetros variam muito de uma indústria à outra. As peças podem ser conformadas por colagem, extrusão, prensagem, entre outros. Quanto à preparação da matéria-prima, o processo de fabricação pode ser a úmido ou a seco. Outra variável importante é a temperatura de maturação das peças, como pode ser visto na Tabela 3.10. Esta, por sua vez, deve estar em sintonia à formulação e à preparação da batelada.

Tabela 3.10: Intervalo de queima para cerâmicas triaxiais.

<i>Tipo de cerâmica</i>	<i>Cone pirométrico equivalente</i>	<i>Intervalo de temperatura (°C)</i>
Parian	3-4	1145-1165
Porcelana de nefelina-sienito	2-6	1135-1190
Cerâmica semivítrea	8-9	1225-1250
Pó-de-pedra	6-10	1190-1260
Porcelana sanitária vítrea	8-12	1225-1310
Porcelana elétrica	8-12	1225-1310
Louça de hotel	10-13	1310-1350
Porcelana dura	10-18	1310-1500

Fonte: Norton (1987).

3.2.5 PRODUÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS NO BRASIL

A indústria cerâmica brasileira chega ao patamar de 1% do PIB, somados todos os setores envolvidos, incluindo das matérias-primas e dos equipamentos. A Tabela 3.11 mostra os diversos segmentos relacionados com o valor de produção e a Tabela 3.12 a quantidade produzida.

Tabela 3.11: Produção anual por segmento da indústria cerâmica.

<i>Segmento</i>	<i>Valor da Produção (1.000 US\$ / Ano)</i>
Cerâmica Estrutural (vermelha)	2.500.000
Revestimentos (pisos e azulejos)	1.700.000
Matérias Primas Naturais	750.000
Refratários	380.000
Cerâmica Técnica, Especiais, outras	300.000
Sanitários	200.000
Louça de Mesa e Adorno	148.000
Fritas, Vidrados e Corantes	140.000
Matérias Primas Sintéticas	70.000
Cerâmica Elétrica	60.000
Equipamentos para Cerâmica	25.000
Abrasivos	20.000

Fonte: Bustamante (2000)

Tabela 3.12: Produção por segmento.

<i>Tipo</i>	<i>Número de peças ou produção</i>
Sanitário	13 milhões
Louça de mesa	100 milhões
Cerâmica artística e utilitária	1,8 milhão
Isoladores elétricos	27 mil toneladas

Fonte: Motta (2001).

Se adicionarmos os segmentos correspondentes a cerâmica branca na Tabela 3.11 (cerâmica técnica e especiais, sanitários, louça de mesa e adorno, cerâmica elétrica), tem-se o total de U\$ 708 milhões por ano. Os últimos dados indicam um crescente aumento da produção e do faturamento deste setor.

3.2.6 LOCALIZAÇÃO DAS PRINCIPAIS INDÚSTRIAS NO BRASIL

As principais indústrias cerâmicas do Brasil localizam-se na região sul e sudeste do Brasil, apresentadas na Figura 3.3.

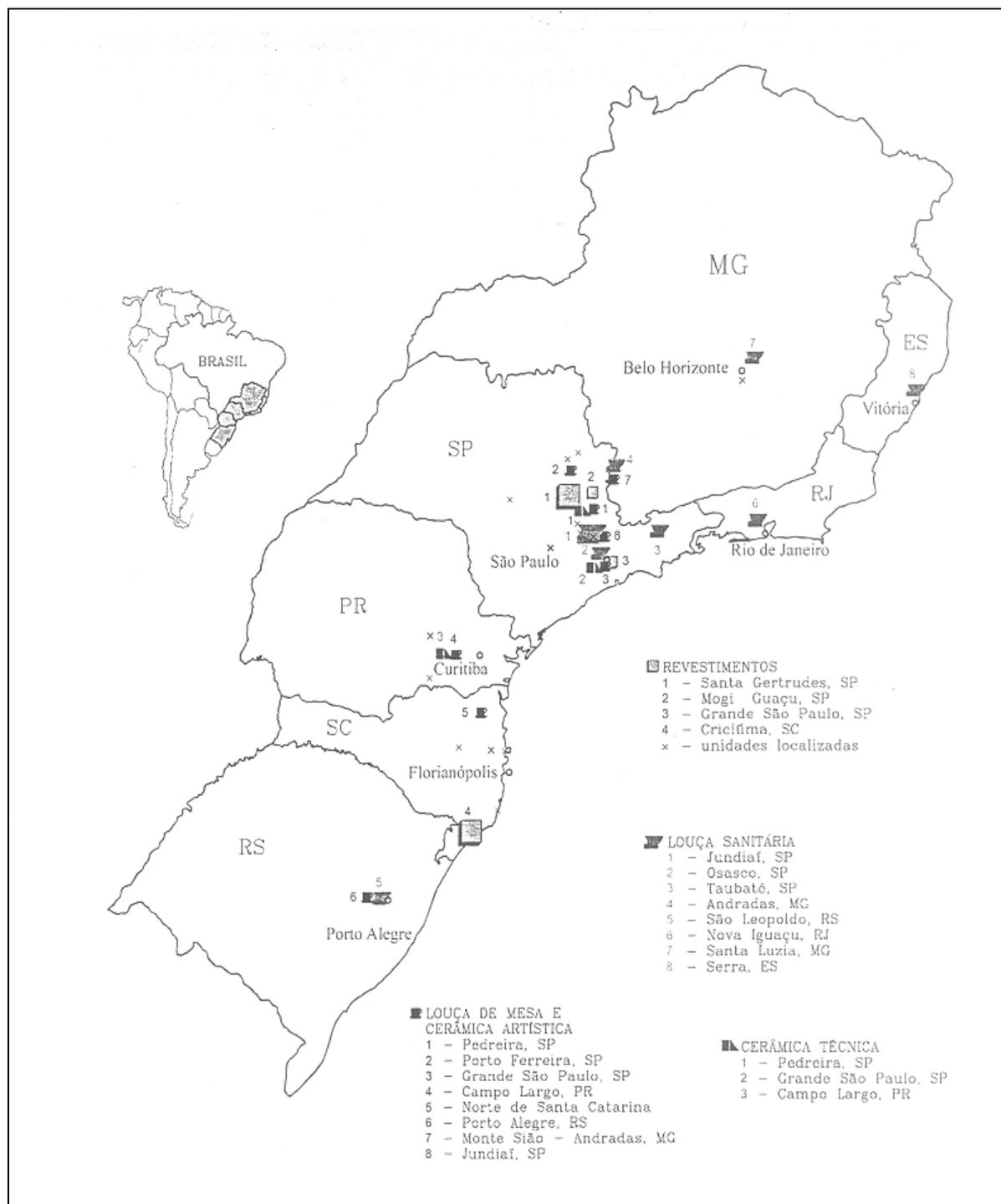


Figura 3.3: Localização das indústrias de cerâmica branca e revestimentos no Sul e Sudeste do Brasil. Fonte: Motta, 2001.

3.3 MATÉRIAS-PRIMAS

3.3.1 SÍLICA

A sílica é o termo genérico que abrange o quartzo e outros compostos, sejam fases cristalinas ou não. É um composto de fórmula SiO_2 .

A sílica pode existir no estado anidro, podendo ser cristalina (quartzo, tridimita, cristobalita) ou amorfa (vidro de sílica), ou no estado hidratado (em diferentes graus de hidratação - $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, geralmente 3 ou 4 moléculas de água, como as zeólitas).

A sílica cristalina apresenta-se em três formas distintas a pressão atmosférica: quartzo, tridimita e a cristobalita. Estes três polimorfos apresentam formas de baixa e alta temperatura, sendo as formas de baixa temperatura distorções simples na estrutura da forma de alta (onde o ângulo Si-O-Si é reduzido). Assim, os polimorfos da sílica passam por transformações displacivas reversíveis entre as formas de alta e baixa temperatura e transformações reconstrutivas de um polimorfo a outro [Hand, 1998].

O quartzo é a única forma estável da sílica a temperatura ambiente, apresentando-se em variedades cristalinas como quartzo hialino, ametista, citrino, quartzo leitoso, esfumado, etc. São variedades criptocristalinas a calcedônia, o sílex, a ágata e o jaspe. Estas formas de quartzo são principalmente utilizados como rochas ornamentais.

As conformações clásticas, como cascalhos, seixos, arenitos e quartzitos, são formadas principalmente de quartzo. Encontram-se também fragmentados em pequenas partículas formando grandes concentrações naturais (areias) resultantes da alteração de rochas. A areia é o produto da desagregação do quartzo, apresentando-se em partículas de 1 a 0,1mm, sendo uma grande fonte do mesmo para materiais cerâmicos. A areia como matéria-prima para a cerâmica branca, normalmente passa por um processo de beneficiamento, onde são retiradas impurezas, principalmente os óxidos metálicos.

O arenito é a rocha formada pela aglomeração de grãos de areia e o quartzito é a rocha de composição semelhante, mas que sofreu metamorfismo (ação de altas temperaturas e pressões), resultando um ligante cristalino que liga as partículas entre si. Pode ser também uma boa fonte de quartzo para uso na indústria, necessitando maior gasto em britagem e moagem.

A tridimita e a cristobalita são raras na natureza, sendo apenas encontradas em algumas rochas vulcânicas.

A sílica amorfa ou vidro silicoso ocorre sempre que o material cristalino tiver sofrido processo de aquecimento chegando à fusão (1710°C, quando puro, ou em temperatura bem menores quando na presença de óxidos fundentes) e formando um líquido de alta viscosidade, que não chega a cristalizar no resfriamento. Os vidros vulcânicos não são utilizados como fonte de matéria-prima para materiais cerâmicos, apresentando um valor comercial como peça decorativa.

A sílica hidratada tem na opala a variedade mais pura, sob esta forma é encontrada no sílex e diatomito. Este também denominado de terra diatomácea é um material pulvurulento, muito leve, formado de minúsculas frústulas silicosas de algumas diatomáceas. Estes materiais também não são utilizados como fonte de matéria-prima para materiais cerâmicos, sendo mais utilizados como peça decorativa [Deer,1966].

As areias ricas em quartzo ou quartzosas são, portanto, a principal fonte para a indústria cerâmica. Por ser um produto da desagregação de rochas, apresenta partículas de diferentes características que podem variar tanto na composição química quanto em propriedades físicas, como densidade e dilatação térmica. Em cerâmicas brancas, normalmente são utilizados diâmetros de partículas muito pequenos ($< 46\mu\text{m}$), de modo que essas heterogeneidades são minimizadas.

3.3.1.1 ESTRUTURA DA SÍLICA

A unidade estrutural básica de todos polimorfos da sílica é um tetraedro composto de 4 átomos de oxigênio com um átomo de silício no centro. Os tetraedros são ligados pelos cantos com cada oxigênio sendo comum a dois tetraedros, resultando em uma estrutura contínua onde cada silício está ligado por meio de um átomo de oxigênio. Nas formas de tridimita e cristobalita os átomos de oxigênio estão arranjados em forma cúbica e hexagonal compacta, respectivamente, embora sejam estruturas abertas e por isso apresentem densidade baixa (aproximadamente $2,3 \text{ g/cm}^3$). No quartzo, os tetraedros estão mais empacotados em uma formação de espiral, levando a uma densidade mais alta ($2,65 \text{ g/cm}^3$).

Uma comparação entre os polimorfos alfa e beta do quartzo pode ser visto na Figura 3.4. O quartzo alfa apresenta uma estrutura um pouco mais fechada, como se fosse devido a uma pequena distorção na estrutura do quartzo beta, modificando levemente o ângulo de ligação.

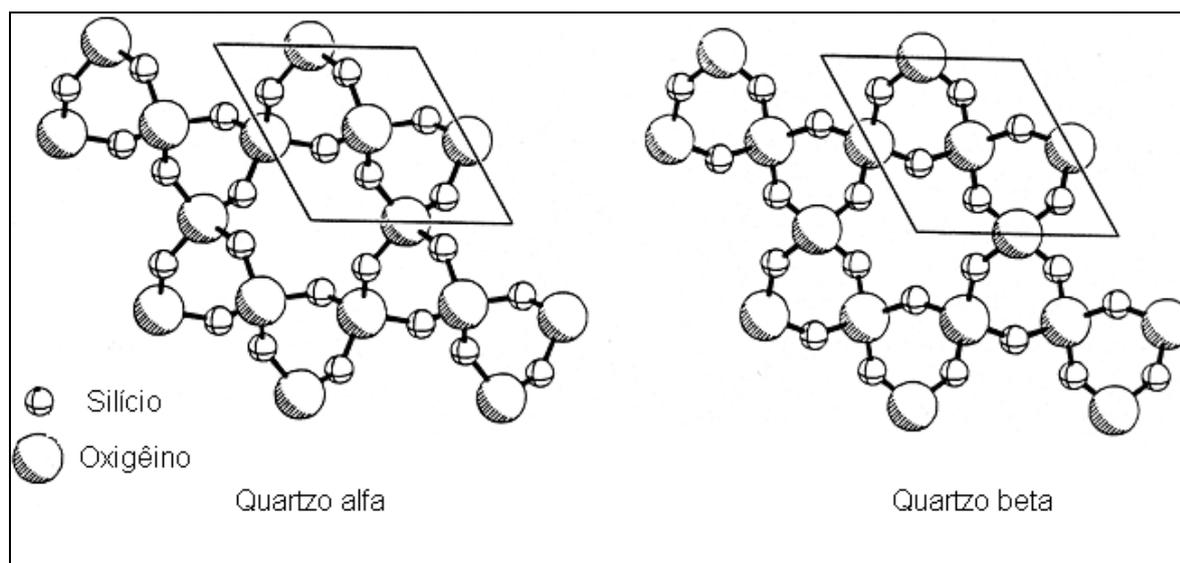


Figura 3.4: Representação das estruturas do quartzo alfa e do quartzo beta. Fonte: Demuth, 1999.

POLIMORFISMO. Dá-se a denominação polimórfica, isômera ou alotrópica para compostos de diferentes estruturas cristalinas, mas de idêntica composição química. Na passagem de uma forma polimórfica para outra, como no caso da tridimita para a cristobalita, as ligações precisam ser rompidas – sendo esta chamada de transformação reconstitutiva. As transformações reconstitutivas cristobalita \rightarrow tridimita \rightarrow quartzo são extremamente lentas porque necessitam grande quantidade de energia de ativação, de forma a romper as ligações e realinhar as unidades de coordenação de SiO_4^{-4} .

O polimorfismo ocorre mais facilmente quando não ocorre o rompimento das ligações, como na transformação de inversão na passagem entre as formas de baixa temperatura (denominada, alfa - α) e alta temperatura (beta - β). Sendo esta transformação estrutural mais abrupta, envolvendo apenas ângulos e comprimentos de ligação.

Os fatores que influenciam na geometria da estrutura de polimorfos são numerosos e não são totalmente compreendidos. Pode-se citar, por exemplo, a temperatura, a pressão e a presença de impurezas. Em geral, uma estrutura só é estável dentro de uma faixa de temperatura e pressão. Geralmente os polimorfos de alta pressão (coesita e queatita) têm estruturas mais compactas com números de coordenação mais altos do que as formas de baixa pressão (quartzo, tridimita e cristobalita). Polimorfos de temperaturas mais baixas usualmente significam uma ordem maior e uma simetria menor, como pode ser notado na comparação da cristobalita com a tridimita e o quartzo. Contudo, a forma que uma substância se cristaliza pode ser alterada pela presença de impurezas. A forma também depende da taxa de

cristalização, assim, formas de alta temperatura podem aparecer em baixa temperatura, possivelmente porque a cristalização realizou-se tão rapidamente que o posicionamento dos íons no arranjo mais estável e ordenado do polimorfo foi impossível. A cristobalita, estável a temperaturas superiores a 1470°C é freqüentemente encontrada incrustadas em cavidades de lava que nunca estiveram sequer próximo desta temperatura. Isto acontece ou porque a cristobalita contém impurezas suficientes para modificar profundamente sua faixa de estabilidade, ou porque ela cristalizou muito rapidamente [Krauskopf, 1972].

A passagem do quartzo de uma forma para outra ($\alpha \rightarrow \beta$) dá-se a 573°C com um aumento de volume de 0,8%.

A tridimita sofre transformação de $\alpha \rightarrow \beta$ à 117°C e de $\beta \rightarrow \gamma$ à 163°C. Nos dois casos o aumento de volume é de 0,2%.

A cristobalita existe nas formas α e β e a passagem de uma para outra forma não ocorre a uma temperatura bem definida, mas na faixa de 200 a 275°C. A passagem de $\alpha \rightarrow \beta$ causa um aumento de volume de 3% no aquecimento e, portanto, uma contração de mesmo valor no resfriamento. Esta contração é extremamente perigosa para produtos cerâmicos, podendo causar defeitos, como fendas e fissuras.

A maior desvantagem nos produtos de sílica provém de suas variações polimórficas. As transformações de inversão são mais severas do que as transformações reconstrutivas porque acontecem mais rapidamente e acompanha-se de acentuadas variações de volumes. Tensões violentas são geradas e o esboramento (ou fissuras) ocorrerá se não forem tomados cuidados especiais [van Vlack, 1973].

Os intervalos de temperatura onde as formas cristalinas da sílica a pressão atmosférica são estáveis foram estudados por muitos pesquisadores. Um dos trabalhos pioneiros que se tornou a principal referência foi o realizado por Fenner, estabelecendo a seguinte relação:



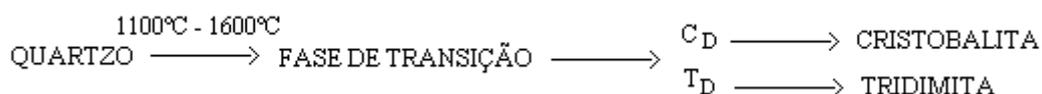
Este intervalo foi determinado usando um fundente (Na_2WO_4), que o autor assumiu que agiria como um catalisador [Fenner, 1913].

Em uma amostra de sílica pura não se sabia se a tridimita seria estável, já que esta possui uma estrutura mais aberta. Assim, estudos foram realizados e não se constatou a

formação de tridimita na queima de quartzo de alta pureza. Em várias amostras de quartzo, a temperatura de inversão variou muito pouco, sempre em torno de $572^{\circ}\text{C} \pm 1$. Foi encontrada cristobalita somente em temperaturas elevadas, cerca de 1400°C ou mais. As temperaturas de inversão correspondentes aos picos (registrados em calorímetro de varredura diferencial) da passagem de cristobalita de alta temperatura para de baixa, variaram com a temperatura de queima, o tempo de patamar e o tamanho de partícula inicial do quartzo. Os intervalos de estabilidade para a sílica pura, passando por uma fase de transição (fase amorfa), teriam então a seguinte seqüência [Hand, 1998]:



Na presença de mineralisadores, como carbonato de sódio ou de potássio, a tridimita pode ser formada e a cristobalita estará presente em temperaturas mais baixas. A 1600°C não se constata a presença de quartzo nem de tridimita. A seqüência de transformação para a sílica com aditivo foi proposta como:



Além de uma fase de transição, tem-se agora a formação de cristobalita e tridimita com estrutura com alto grau de desordem (C_D e T_D) que vão se converter a cristobalita e tridimita verdadeiras, dependendo da temperatura e concentração de álcalis. A 1100°C restam ainda 95% de quartzo na amostra resfriada [Hand, 1998; Stevens, 1997].

Quando se aquece o quartzo, existe um momento em que a estrutura cristalina é profundamente modificada para formar a tridimita, a cristobalita e finalmente o vidro de sílica. No resfriamento ocorrerão as transformações de inversão (beta para alfa, por exemplo), tendendo a se aproximar da zona estável na temperatura escolhida, mas jamais retornará ao quartzo inicial, pois com o abaixamento da temperatura e a pressões normais, a viscosidade é muito elevada para que se possam ter modificações da rede cristalina.

Portanto, quando se aquece a sílica, existe uma tendência para que a forma instável passe a forma estável, mas essas transformações, devido a profunda modificação da rede cristalina e da elevada viscosidade, ocorrem com dificuldade. A temperatura deve ser mantida por longo tempo, sendo necessárias temperaturas elevadas e presença de corpos estranhos denominados de mineralisadores, aceleradores ou catalisadores.

Essas transformações ocorrem em certos casos no estado sólido e em outros, pela recristalização da sílica liberada de um vidro complexo que é formado e cuja viscosidade depende dos elementos constituintes, daí o papel das impurezas e dos mineralisadores.

Na prática, a transformação do quartzo em tridimita e em cristobalita ocorre progressivamente e em temperatura superior a 870°C. No caso de tijolos de sílica, ela se torna efetiva a partir de 1200 e 1300°C, sendo necessária a presença de fundentes.

O aumento total de volume é de 15% para a transformação completa de quartzo para tridimita e cristobalita - a passagem de quartzo para tridimita em estado sólido não é direta - passa pela forma cristobalítica conforme proposto por Flörke e Schneider (em Stevens,1997). A 1710°C a cristobalita funde e torna-se um vidro.

3.3.1.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO QUARTZO

A composição química do quartzo é geralmente muito próxima de 100% de SiO₂, sendo portanto um material muito puro, o que contribui para seu amplo uso em vidros. Nas análises químicas apresentam-se pequenas quantidades de óxidos que são geralmente devidos a pequenas inclusões de outros minerais ou a líquidos que preenchem cavidades no interior do quartzo. As análises espectrográficas mostram, contudo, que mesmo seus cristais mais perfeitos têm traços de Li, Na, Fe, Mn e Ti. O quartzo é um dos minerais mais estáveis e além de ser resistente quimicamente à maior parte de soluções atacantes, a sua dureza e ausência de clivagem ajudam-no a resistir a muito dos agentes de meteorização [Deer,1966].

O quartzo comercial tem um conteúdo de SiO₂ > 99%, sendo livre de ferro (Fe₂O₃ < 0,05 %; Al₂O₃ ≈ 0,25 %; CaO + MgO < 0,05%). Metais pesados são removidos eletromagneticamente.

3.3.1.3 BENEFICIAMENTO DO QUARTZO

A sílica de origem sedimentar (areia) pode conter muitas impurezas seja na forma de revestimento, como óxido de ferro, ou pode consistir de outros minerais, como feldspatos, mica, caulim ou outras argilas.

Dependendo do grau de impurezas e da necessidade de um quartzo altamente puro, como requer a indústria cerâmica e do vidro, opta-se por uma planta de beneficiamento mais eficiente. Assim, podem ser suficientes as etapas de peneiramento e classificação (pode-se utilizar também um hidrociclone), ou processos mais elaborados como lavagem por fricção, ou até processos bem mais onerosos como flotação. Algumas plantas também utilizam

purificação química, com tratamento por ácidos, separadores magnéticos, separação eletrostática (eficiente para separação dos feldspatos), ocorrendo às vezes a presença de carvão, utilizando-se então separação à úmido. Como fases finais, tem-se a retirada de água por gravidade, ciclones ou ainda secagem forçada [Weiss, 1981].

3.3.1.4 O USO DO QUARTZO EM CERÂMICAS TRIAXIAIS

O quartzo é um material muito importante em porcelanas e louças. Tais corpos cerâmicos são tipicamente moldados em temperatura ambiente na forma de uma pasta contendo uma mistura de feldspato, argila e quartzo. Durante a queima, os componentes do feldspato fundem completamente, dissolvendo parte do quartzo. A argila caolinítica é convertida em mulita, e a sílica remanescente entra na fase vítrea. A porosidade é significativamente reduzida pela vitrificação parcial, mas o quartzo (α) e a mulita permanecem como uma fase cristalina residual.

Por muito tempo, na produção de cerâmicas, o quartzo era considerado apenas como carga (*filler*), devido a sua abundância e baixo custo, sendo de fato, um material muito mais barato do que o feldspato e o caulim - que completam o sistema ternário que constitui as porcelanas - até os dias de hoje. Se por um lado, os técnicos pensaram em maximizar a quantidade de quartzo, para baixar os custos do produto, por outro lado, ao estudar sua influência mais detalhadamente, como sobre o trincamento, devem ter pensado em minimizar a quantidade do mesmo. Justamente por ser um material bastante peculiar quanto às suas propriedades técnicas, o quartzo esteve diversas vezes no centro de discussões entre diversos pesquisadores, onde uns atribuíram-lhe o aumento da resistência mecânica de porcelanas, enquanto outros garantiam o decréscimo da mesma. Atualmente, embora ainda longe de se explicar plenamente todos os detalhes, sabe-se da importância do quartzo e da influência do mesmo sobre diversas propriedades nas peças cerâmicas. Dentre elas, pode-se destacar: resistência mecânica, retração, estabilidade dimensional a temperaturas elevadas, translucidez, acordo massa-esmalte, formação de fases cristalinas, alvura, etc.

Primeiramente, a presença do quartzo influencia as propriedades do corpo cru ou verde que, conseqüentemente, afetarão o corpo queimado. Sendo um material não plástico, ele vai agir na massa como carga (também designado no jargão industrial como “emagrecedor”) reduzindo o tempo de secagem, pois facilita a saída d’água. Assim, além da redução da plasticidade da massa, tem-se o decréscimo da retração de secagem, retração de queima e deformação. Também proporciona maior resistência ao choque ou impacto do corpo verde e

do corpo queimado. A penetração de água, a porosidade de corpos pouco queimados e levemente esmaltados, e a resistência durante a queima, são aumentados [Konta, 1981].

Na análise da resistência mecânica, Mattyasovszky-Zsolnay relata que grãos de quartzo maior que $30\mu\text{m}$ trincam devido às transformações cristalinas, enfraquecendo a porcelana, e que a resistência mecânica atinge o máximo, quando o raio de grão de quartzo é aproximadamente três vezes a espessura da camada de sílica dissolvida que o envolve. Vários autores confirmam que o quartzo aumenta a resistência mecânica quando adicionado na granulometria entre $10\text{-}30\mu\text{m}$. A resistência mecânica é uma relação da quantidade de quartzo residual, que deve ser suficiente para impedir a propagação de trincas, e da granulometria, se muito grosseira pode formar trinca em voltas das partículas, e se muito fina, dissolve-se em excesso reduzindo a quantidade de partículas [Kobayashi, 1998]. Este efeito é abordado mais detalhadamente no item sobre microestrutura.

Por tempo esteve em discussão se a resistência mecânica era promovida pela tensão radial ou tangencial em volta das partículas de quartzo. Shüller (1979) provou que a tensão radial domina em porcelanas de baixo teor de quartzo, enquanto que a tensão tangencial domina em porcelanas de alto teor de quartzo. Portanto, diferentes teores de quartzo resultam em variações na resistência à fratura. A influência do tamanho de partícula com o tamanho de partícula chegando a um valor entre 10 e $30\mu\text{m}$, pode ser explicada por esta teoria também.

No estudo da mecânica da fratura, sabe-se que o quartzo, ou outra partícula refratária como a alumina, aumenta a resistência mecânica, devido à capacidade de reter a propagação da trinca ou de dividir a propagação, aumentando o caminho a ser percorrido pela mesma, como pode ser visto em fotomicrografias apresentada por Kilikoglou (1995).

As características mineralógicas do quartzo também afetam a resistência mecânica, pois diferentes tipos de quartzo serão mais susceptíveis a trinca, dissolução e transformação a cristobalita. Dietzel (em: Schüller, 1981) demonstrou que os quartzos, que invertem mais facilmente a cristobalita durante a queima, dissolvem-se rapidamente na fase líquida do corpo de porcelana, o que resulta no aumento da translucidez da peça. Além disso, estes quartzos são mais fáceis de moer, o que também acelera a dissolução (partículas menores), aumentando a translucidez.

A dissolução do quartzo é de grande importância para a qualidade de uma porcelana, bem como para a adequação do ciclo de queima. A sílica aumenta a viscosidade da fase líquida, aumentando a tenacidade desta. À medida que a temperatura aumenta, a viscosidade

decrece, mas isto é compensado pelo acréscimo de sílica dissolvida, permitindo que a porcelana tenha um intervalo de queima menos restrito e que as peças não deformem facilmente [Shüller,1979]. A taxa de dissolução é fortemente influenciada pelo diâmetro de partícula, temperatura e composição química da fase vítrea. Modelos matemáticos consideram que os álcalis devem difundir do líquido viscoso para o contorno da partícula de quartzo, produzindo um anel de dissolução em torno da partícula, sendo a taxa decrescente com o tempo, devido ao aumento da concentração de sílica no líquido [Jackson,1997].

Outro fator significativo é o elevado coeficiente de expansão térmica do quartzo (aproximadamente $150 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) que aumenta o coeficiente de expansão térmica da porcelana. Isto permite que o esmalte vítreo fundido na superfície da cerâmica venha a resfriar em compressão suave, devido a seu coeficiente de expansão térmica mais baixo. A superfície comprimida do esmalte, na porcelana ou louça, aumenta a resistência e previne a tritura (racha) da cobertura brilhante (Heaney, 1994).

3.3.2 CAULIM

O termo caulim é usado para identificar a argila relativamente pura que queima com cor branca, nomenclatura utilizada nos Estados Unidos, enquanto o termo “*china clay*” é utilizado para identificar uma matéria-prima similar inglesa, não havendo esta distinção na língua portuguesa.

O caulim pode ser classificado como caulim residual, nos casos em que a argila é encontrada substituindo a rocha pegmatítica da qual ele se formou por intemperismo ou outras alterações, ou como caulim sedimentar (ou secundário), composto por depósitos de partículas de argila transportadas do local original de formação e é sedimentada nos fundos de depósitos de águas calmas, como lagos [Beals, 1983].

As argilas caoliníticas são mais frequentemente formadas pela alteração dos minerais alumino-silicatos, sendo o feldspato a principal fonte. Plagioclásios são os primeiros a serem caolinizados, enquanto o feldspato potássico sofre alteração mais lentamente, produzindo caulins com misturas de grãos finos de sericita, ilita e hidro-muscovita. A alteração pode ser por intemperismo ou por ação hidrotermal, como pode ser exemplificado para reação do feldspato potássico:



Todo potássio deve ser perdido pela solução proveniente desta alteração, ou illita autigênica será formada [Pickering,1994].

Comercialmente os caulins podem vir de depósitos de caulins primários ou secundários, apresentando diferenças quanto ao grau de impurezas, textura, grau de cristalização, entre outras propriedades. Alguns depósitos de caulins podem ter suas qualidades bastante prejudicadas, inviabilizando sua utilização na indústria cerâmica, quando primeiro cristalizaram ou sedimentaram. Por outro lado, processos pós-deposição como intemperismo e diagênese, podem melhorar a qualidade dos caulins. As alterações pós-caulinização recentemente começam a ser entendida em processos que contribuíram para a melhora da qualidade dos caulins. Exemplos destes processos são a oxidação, a lixiviação, alteração de pirita e silicatos e carbonatos de ferro em óxidos de ferro facilmente removíveis, etc. O resultado final é um caulim de maior qualidade, com um custo de beneficiamento bem menor [Pickering,1994].

A caolinita é o principal e o mais comum mineral do grupo de minerais que compõem o caulim, podendo ainda aparecer alguns polimorfos como nacrita e haloisita.

3.3.2.1 ESTRUTURA DO CAULIM

A caolinita pertence ao grupo de minerais argilosos 1:1. Esta designação refere a estrutura de silicatos que possui uma camada de $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ e uma camada de $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{+2}$, como aparece esquematicamente na Figura 3.5. Teoricamente a fórmula para a caolinita é $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, frequentemente expressa por $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Se o potássio não for completamente removido, são formadas argilas ilíticas (silicados em camadas 2:1), como as micas e montmorilonitas - Figura 3.5 (Carty, 1998). A estrutura da caolinita pode ser vista na forma tridimensional na Figura 3.6.

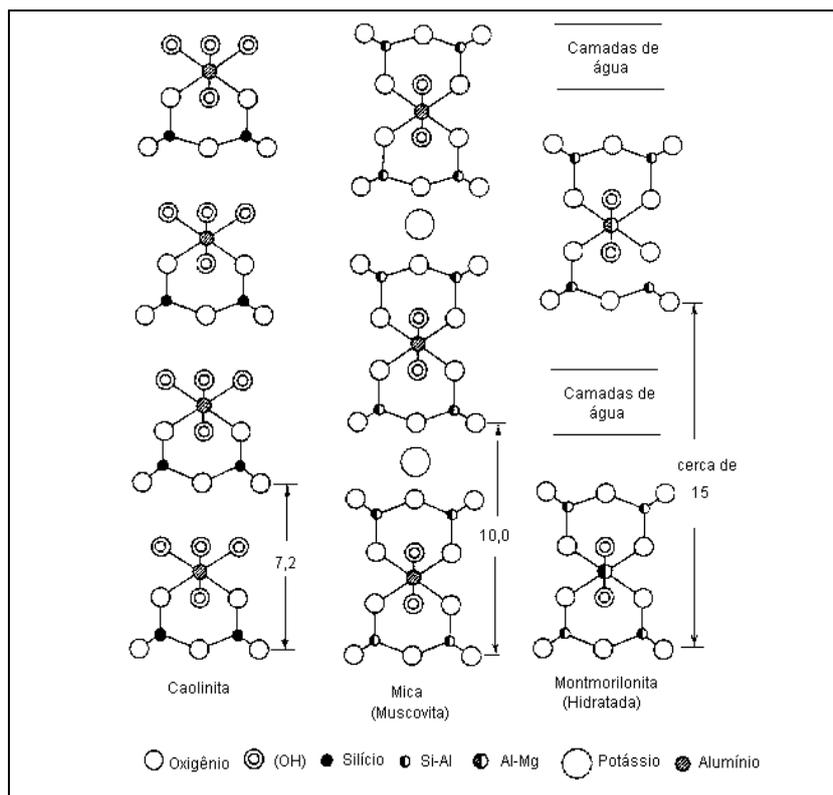


Figura 3.5: Estrutura em camadas da caolinita, mica e montmorilonita, mostrando os espaços relativos entre camadas (em Angstroms). Fonte: Carty, 1998.

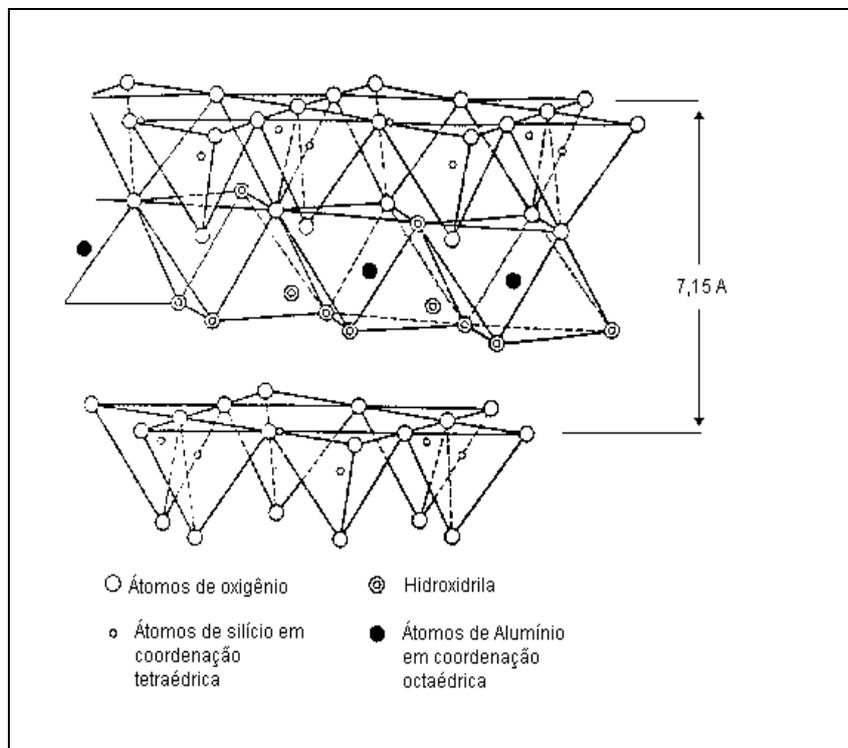


Figura 3.6: Estrutura tridimensional da caolinita. Fonte: Pickering, 1994.

Como pode ser visto mais facilmente na Figura 3.6, as fracas ligações secundárias (pontes de hidrogênio) explicam a clivagem no plano (001), quando a estrutura é submetida à tensão de cisalhamento paralela a estas ligações.

3.3.2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CAULIM

A composição química do caulim expressa na forma dos dois principais minerais que o compõem, é apresentada na Tabela 3.13.

Tabela 3.13: Composição química do caulim expressa na forma de seus principais minerais.

<i>Componentes</i>	<i>(%)</i>
Alumina	39,5
Sílica	46,5
Água estrutural	14,0

Um pequeno percentual de ferro e talvez titânio pode substituir o alumínio na estrutura cristalina, podendo distorcer a estrutura atômica reduzindo a perfeição da cristalinidade.

Os depósitos naturais podem conter uma série de impurezas mais grosseiras, como quartzo, muscovita e minerais pesados, que são facilmente separáveis por sedimentação ou peneiramento. Pode haver impurezas bem finas, tais como anatásio, limonita, hematita, pirita, matéria orgânica, ilita, montmorilonita, e outros. Como consequência dessas impurezas, o caulim deve ser beneficiado antes de ser vendido à indústria de cerâmicas finas.

3.3.2.3 BENEFICIAMENTO

Os processos mais utilizados envolvem duas rotas, uma a seco e outra a úmido. O primeiro proporciona um menor custo, porém um produto de menor qualidade. O segundo, mais eficaz e complexo, é necessário para produtos mais nobres.

O processo seco trata-se simplesmente de britagem, secagem, pulverização e arraste com ar. O processo úmido, além da remoção das impurezas mais grosseiras, decorrente da cominuição e classificação, pode envolver etapas de separação magnética, lixiviação ácida, flotação e floculação seletiva, removendo a fundo as impurezas ferruginosas e óxidos de titânio, tendo como resultado um produto de alto teor de brilho e alvura.

O grau de processamento vai depender da aplicação do caulim em determinado produto cerâmico. O beneficiamento mais oneroso sem dúvida é o necessário à indústria de papel.

Os principais parâmetros que são testados pela indústria cerâmica nos caulins são o cone pirométrico equivalente, cor de queima, retração, módulo de ruptura e taxa de colagem. Todas estas propriedades vão ser afetadas pelo grau de pureza do caulim [Pickering,1994].

3.3.2.4 USO DO CAULIM EM CERÂMICAS TRIAXIAIS

Na produção de cerâmicas brancas, o caulim é a matéria-prima responsável pela plasticidade que permite a conformação das peças, seja por prensagem, extrusão, ou outro processo, sendo também o principal responsável pela resistência à verde. A cor branca também é uma propriedade fundamentalmente conferida pelo caulim, embora possa ser influenciada também, principalmente, por impurezas no quartzo e no feldspato.

Para aumentar a plasticidades de massas cerâmicas, podem ser utilizadas argilas plásticas (“*ball clay*”). Embora a composição mineralógica seja quase idêntica à do caulim, geralmente possuem menor diâmetro de partícula. Muitas vezes pode ocorrer um elevado teor de quartzo, precisando assim, serem moídas até atingir um diâmetro de partícula menor. As argilas plásticas têm maior teor de matéria orgânica, possuindo coloração preta, porém de queima branca. As impurezas do caulim como esmectita e montmorilonitas podem afetar bastante a reologia e a plasticidade das argilas caulínicas.

A morfologia das partículas aponta para um formato laminar, responsável pela elevada superfície específica (18 a 30m²/g), comparado com outros pós de tamanho de partícula similar. O diâmetro médio de partícula de caulim e de argilas plásticas é de 0,3-0,5 µm. A combinação da elevada área superficial com a forma de placas explica a plasticidade intrínseca dos sistemas de água-argila.

O caulim é classificado pelo grau de cristalinidade: menor cristalinidade significa uma maior plasticidade. O grau de cristalinidade corresponde ao grau de substituição iônica dentro da rede atômica da caolinita. Entretanto, a cristalinidade raramente é medida pela indústria [Carty, 1998].

3.3.3 FELDSPATOS

O feldspato é um grupo de silicatos de alumínio combinados com sódio, potássio e cálcio (eventualmente bário).

Embora os feldspatos sejam um dos minerais mais abundantes na crosta terrestre, apenas um pequeno número de depósitos é apropriado à exploração. Isto é uma consequência do fato que a ocorrência de feldspatos em rochas de média ou fina granulação ou quando em forma separada, com contaminação de ferro, pode inviabilizar sua utilização industrial [Moraes e Hechet, 1996].

Os feldspatos podem ser encontrados em granitos, pegmatitos, aplitos, rochas eruptivas leucocráticas e rochas a base de nefelina.

A principal fonte de extração para a obtenção de feldspatos são os pegmatitos, onde se pode extrair manualmente um material de qualidade suficiente para satisfazer as exigências necessárias ao uso em cerâmicas finas. Os principais minerais que constituem os pegmatitos são o ortoclásio, microclínio, albita, quartzo, mica e algumas vezes em várias composições, o plagioclásio.

Os arcósios eventualmente podem substituir os feldspatos. Estes são areias ricas em sílica que contêm feldspato, podendo ser usadas como matéria-prima para cerâmicas, quando livres de pigmentos corantes, como óxidos de ferro e outros contaminantes similares. Enquanto o percentual de feldspato em rochas pode chegar a mais de 85%, em areias feldspáticas fica em torno de 20 a 40% (Klein, 2001).

Os feldspatos podem ser classificados de acordo com sua formação e gênese: i) endogênico: magmatito, pós-magmatito, metamorfito; ii) exogênico: rochas residuais, sedimentos consolidados ou não consolidados. Também podem ser classificados de acordo com sua composição química, onde as três principais ocorrências são: i) ortoclásio (feldspato potássico: $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$); ii) albita (feldspato sódico: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$); iii) anortita (feldspato cálcico: $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$). Estes três minerais formam um sistema ternário. A série de compostos entre as formas potássica e sódica formam os álcali-feldspatos, enquanto entre as formas sódica e cálcica tem-se os plagioclásios. A possibilidade de solução sólida entre os três membros é expressa na Figura 3.7.

Como pode ser visto na Figura 3.7, existe um amplo espaço devido a limitada solução sólida que ocorre entre o feldspato potássico e cálcico, não apresentando nenhum sólido nesta região que possua em sua composição uma mistura desses minerais.

Os feldspatos alcalinos têm uma composição química geral de $(K, Na) AlSi_3O_8$. Eles são subdivididos de acordo com a predominância molar de potássio ou sódio em $(K > Na)$ – feldspato + K – feldspato, referente aos grupos de sanidina, ortoclásio, microclínio e adularia,

e em $(Na > K)$ – feldspato + Na – feldspato que pertencem a monoalbita, albita de alta temperatura, anortoclásio e albita de baixa temperatura. Todos estas variantes podem ser também divididas de acordo com a estrutura cristalina e o padrão cristalográfico em monoclinóio (sanidina, ortoclásio, adularia, monoalbita) e triclinóio (microclínio, albita de alta, anortoclásio, albita de baixa).

Os feldspatóides possuem estrutura e composição química semelhante aos feldspatos, onde a principal diferença está no teor de sílica. Os feldspatóides geralmente possuem dois terços da quantidade de sílica dos feldspatos alcalinos, possuindo um enriquecimento no teor de álcalis. Os principais exemplos são a leucita ($KAlSi_2O_6$) e a nefelina ($(Na, K)AlSiO_4$).

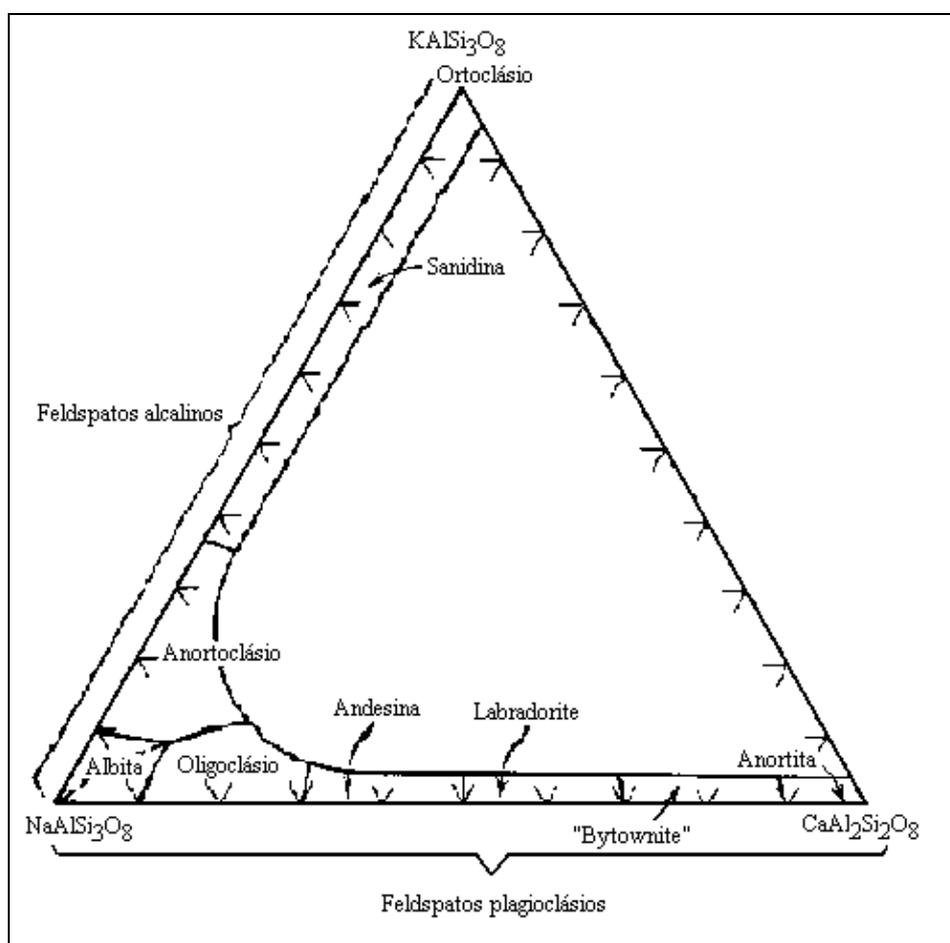


Figura 3.7: Nomenclatura das principais ocorrências de feldspatos. Fonte: Deer, 1963.

A nefelina-sienito substitui os feldspatos em algumas formulações de corpos cerâmicos, reduzindo a temperatura de queima e aumentando o teor de álcalis na fase vítrea. A nefelina-sienito é composta dos minerais nefelina, albita e microclínio e possui uma

elevada razão álcali:sílica (4:9), bem maior que dos feldspatos (1:6), mas a razão álcali:alumina, para feldspatos e nefelina-sienito é similar [Carty,1998].

3.3.3.1 ESTRUTURA DOS FELDSPATOS

A estrutura dos feldspatos corresponde a uma rede tridimensional de silicatos, onde os tetraedros de SiO_4 estão ligados pelos vértices. De um quarto a um meio dos silícios são substituídos por alumínio e todos os oxigênios são compartilhados pelos tetraedros vizinhos. Assim, a estrutura é uma derivação das estruturas de silicatos, sendo semelhante a vários polimorfos da sílica. Quando um íon Si^{+4} é substituído por um íon Al^{+3} , a estrutura deve ser neutralizada por um íon de Na^{+1} ou de K^{+1} . Do mesmo modo, dois íons de silício substituídos por dois de alumínio, podem gerar a incorporação de um cátion divalente, como Ca^{+2} [Konta,1981].

3.3.3.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS FELDSPATOS

Os feldspatos alcalinos utilizados na indústria cerâmica são constituídos de sílica, alumina, óxido de potássio e sódio, baixo conteúdo de óxido férrico, de titânio, de cálcio e de magnésio. A Tabela 3.14 apresenta a composição de 3 tipos de feldspatos puros.

Tabela 3.14: Composição ideal de 3 tipos de feldspatos: potássico, sódico e cálcico.

	<i>Feldspato Potássico</i>	<i>Feldspato Sódico</i>	<i>Feldspato Cálcico</i>
SiO_2 (%)	65	68	43
Al_2O_3 (%)	18	19	37
K_2O (%)	17	-	-
Na_2O (%)	-	12	-
CaO (%)	-	-	20

Na realidade, os feldspatos vão ter uma composição um pouco diferente da ideal, onde os feldspatos sempre vão possuir teores significativos de outro óxido alcalino, mas para efeito de nomenclatura, por convenção, utiliza-se apenas o óxido predominante. A razão $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ determinará diversas propriedades dos feldspatos, como temperatura de fusão, intervalo de vitrificação, entre outras.

3.3.3.3 BENEFICIAMENTO DE FELDSPATOS

As matérias-primas são selecionadas de acordo com as suas propriedades, do ponto de vista de sua utilização industrial. A Tabela 3.15 apresenta a classificação dos feldspatos em 5

grupos de acordo com as propriedades dos materiais, relativo ao conteúdo mineral de feldspato (ortoclásio, albita) e de óxido férrico.

Tabela 3.15: Classificação de matérias-primas ricas em feldspatos.

<i>Grupo</i>	<i>Notação</i>	<i>Conteúdo de feldspato (% massa)</i>	<i>Razão K_2O / Na_2O</i>	<i>Fe_2O_3 (% massa)</i>
A	Feldspato potássico de alta qualidade	80 – 95	>3	<0,08
B	Feldspato potássico de alta qualidade e feldspato misto	50 – 80	1 – 3	0,10 - 0,3
C	Feldspato potássico de média qualidade e feldspato misto	25 – 50	<1	<1,5
D	Feldspato sódico de alta qualidade	70 – 90	<1	<0,2
E	Feldspato sódico de média qualidade	50 – 70	<1,0	0,2 - 0,8

Conforme a classificação da Tabela 3.15 os feldspatos do grupo A são de alta qualidade devido à natureza do depósito, possuindo um maior teor de ortoclásio e baixo teor de óxido férrico, sendo usados em produtos cerâmicos de maior qualidade, como porcelanas [Klein, 2001]. A utilização de materiais dos outros grupos da Tabela 3.15 significaria um elevado custo de beneficiamento, na preparação para cerâmicas finas.

Após a seleção do depósito mais apropriado para extração mineral, começa o beneficiamento propriamente dito. Assim, são obtidos os minerais desejados (ortoclásio, albita) e separadas as impurezas (quartzo, minerais da mica, etc).

As principais etapas do beneficiamento são a britagem, classificação, moagem, concentração. A classificação pode usar os processos de peneiramento industrial, hidrociclone, flotação e separação magnética. Estes processos vão variar conforme a planta de beneficiamento escolhida pela a mineradora, assim como a reciclagem dos materiais não flotáveis, finos e grossos.

Todas estas etapas buscam suprir a indústria com um material homogêneo e com uma distribuição granulométrica dentro dos parâmetros requeridos.

3.3.3.4 O USO DE FELDSPATOS EM CERÂMICAS TRIAXIAIS

Os feldspatos alcalinos são amplamente utilizados em cerâmicas, com uma granulometria bastante fina, abaixo de 0,09mm ou 0,075mm, após moagem. Os plagioclásios ricos em cálcio não são utilizados devido ao seu ponto de fusão mais elevado e sendo geralmente contaminados com minérios de ferro e titânio. Podem, no entanto serem empregadas em alguns tipos de cerâmicas especiais.

O principal uso dos feldspatos é como fundente onde podem ser utilizados em diversas proporções, dependendo do tipo de material produzido. Alguns exemplos são faiança, pisos, louças, cerâmica sanitária e porcelana elétrica.

Os feldspatos agem no corpo verde, seco e levemente queimado como um auxiliar na formação do “esqueleto” e *filler*, facilitando a secagem e aumentando a resistência a verde, de maneira similar ao quartzo (ou outro material não plástico). Nos corpos queimados, causam uma forte retração no corpo no intervalo de temperatura de 1140°C a 1350°C, devido a vitrificação e fusão. O vidro formado, em decorrência da fusão do feldspato, age como um cimento ligando as partículas mais refratárias. O líquido formado, agindo por capilaridade, aproxima as demais partículas, o que explica a retração do corpo. Entretanto, dependendo do teor de álcalis, a viscosidade do líquido deve ser suficientemente elevada para impedir a deformação da peça, mesmo em porcelanas duras que são queimadas de 1410°C a 1435°C [Konta, 1981].

O feldspato potássico diminui a retração, enquanto o feldspato sódico diminui a expansão térmica. O feldspato potássico concede ao vidro uma viscosidade maior, uma maior resistência do produto e uma maior transparência, comparando-se com o sódico [Konta, 1981]. Este permite uma menor temperatura de queima, mas um menor intervalo de queima [Llorens, 2000].

O tamanho de partícula e a distribuição de tamanho de partículas tem uma influência substancial na fusão e na transparência. Quanto menor a granulometria menor será a temperatura de fusão e vitrificação. A transparência de porcelanas duras aumenta com o incremento do tamanho de partícula do feldspato e do quartzo no intervalo de tamanho de 10 µm a 25 µm. O feldspato fundido dissolve parte do quartzo e do metacaulim, sendo esta uma das funções mais importantes do feldspato nos corpos cerâmicos queimados [Konta, 1981].

A formação da primeira fase líquida num corpo cerâmico dá-se teoricamente a 985°C, que é o ponto eutético encontrado no diagrama da sílica com o feldspato potássico (Figura 3.8). A sílica eliminada da decomposição do caulim é a que primeiro reage com o feldspato, enquanto que o quartzo como cristal não reage, sendo, no entanto, dissolvido pela fase vítrea somente em temperaturas mais elevadas. A formação de fase líquida praticamente encerra com a fusão completa do feldspato potássico, na temperatura de fusão do mineral a 1150°C. A formação da leucita, como se esperaria a partir das informações do diagrama $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (Figura 3.9), quase nunca ocorre.

A composição inicial da fase líquida formada pelo feldspato e pela sílica é próxima ao ponto eutético no sistema $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ e próximo do contorno de fase da mulita. A perda de pequena quantidade de álcali na fase líquida inicial vai mudar a composição da fase líquida para o campo da cristalização primária da mulita, resultando na separação da mulita. Esta mulita que cristaliza na forma idiomórfica longa e predominantemente de agulhas finas é a mulita secundária (ao passo que a mulita primária resulta da decomposição dos minerais da argila em reação no estado sólido), podendo ser observada na queima a aproximadamente $1200^\circ C$. Com aumento da temperatura a mulita secundária se dissolve novamente como consequência do enriquecimento de sílica no líquido, quando o quartzo começa a ser dissolvido. Para restaurar o equilíbrio de todo sistema, a fase líquida deve ser provida de alumina, o que é alcançado pela dissolução da mulita secundária [Shüller,1981]. Estas reações podem ser explicadas pelas relações de equilíbrio mostradas na Figura 3.9, porém não se devem desconsiderar as concentrações locais dos componentes individuais. Assim, o fornecimento de K_2O ao sistema é oriundo do feldspato e é diretamente responsável pela microestrutura final, bem como das propriedades finais das peças cerâmicas.

O feldspato sódico apresenta o eutético com a sílica aproximadamente a $1065^\circ C$, mas a fusão da albita pura é um pouco mais baixa em relação ao feldspato potássico, a cerca de $1118^\circ C$ [Shüller,1981]. O diagrama de fase apresentado na Figura 3.10 e o sistema ternário $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ na Figura 3.11 mostram comportamento dos feldspatos sódicos. Além de temperaturas mais baixas, a menor viscosidade do líquido formado devido à presença de maior teor de sódio, permite maior mobilidade das espécies em processos difusivos, explicando as diferentes propriedades que se encontrarão em cerâmicas proporcionadas por feldspatos distintos.

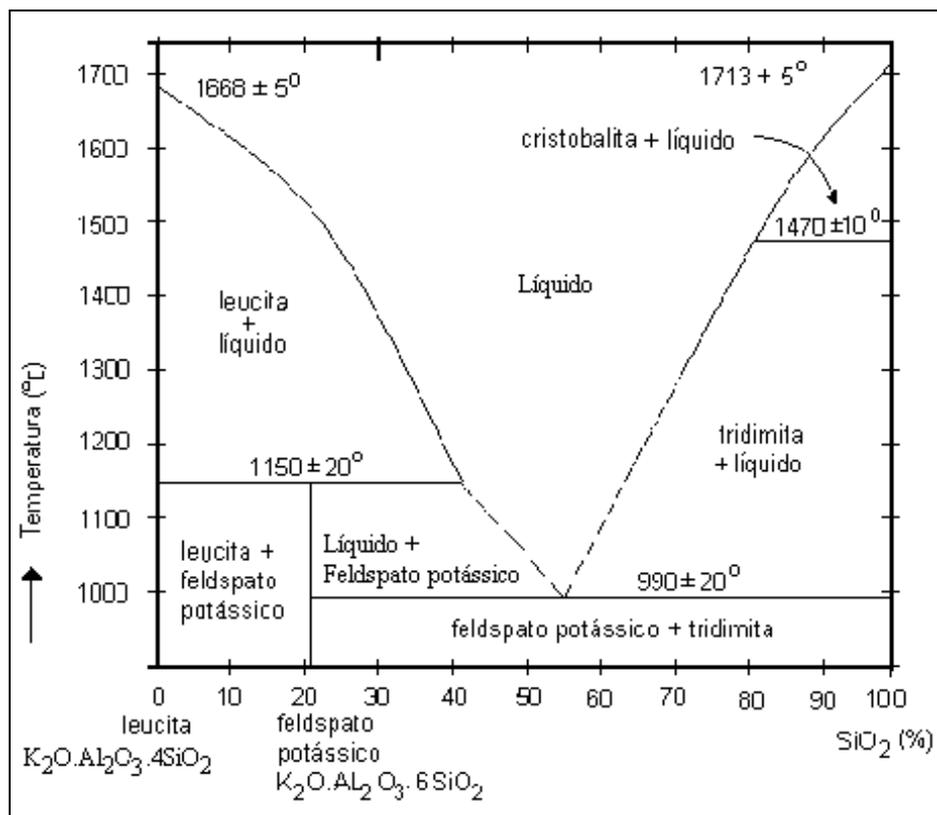


Figura 3.8: Diagrama de estabilidade do feldspato potássico. Fonte: Hlavác, 1987.

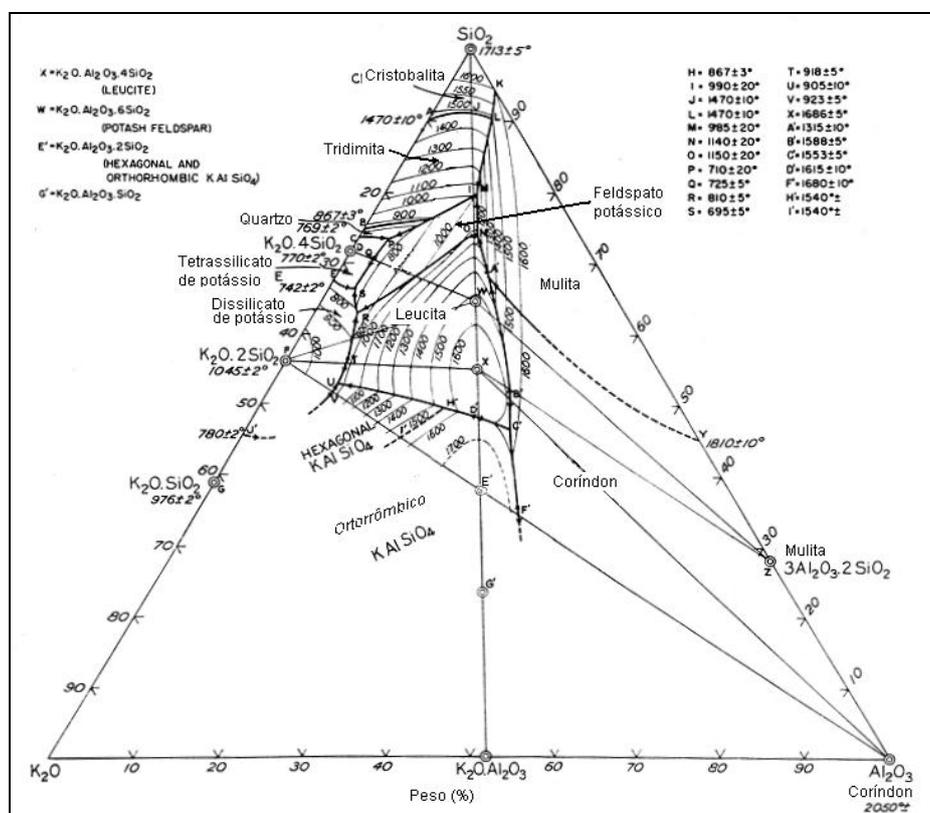


Figura 3.9: Diagrama ternário $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$. Fonte: Schairer, 1957.

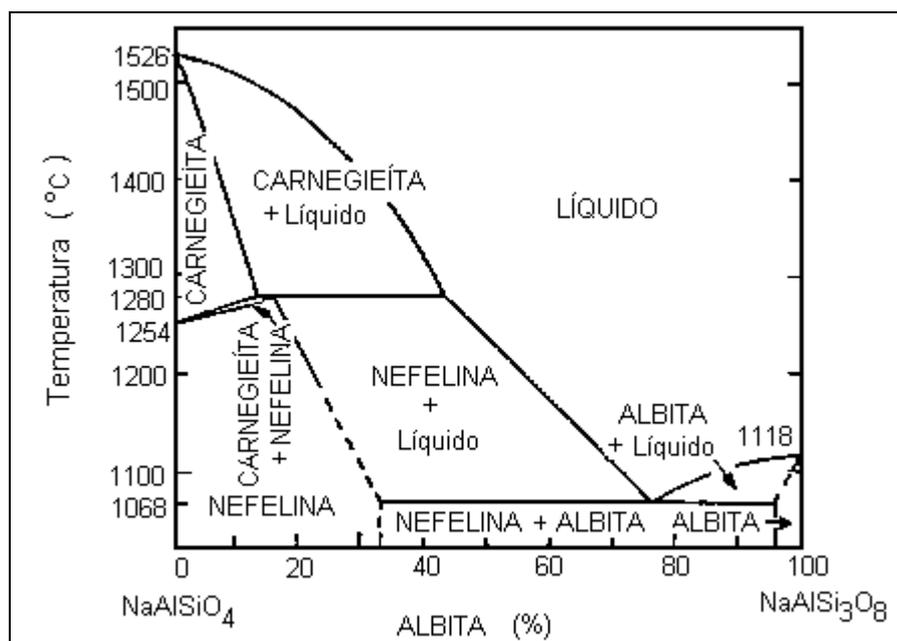


Figura 3.10: Diagrama de fases para o sistema nefelina - carnegieíta e albite. Fonte: Konta,1981.

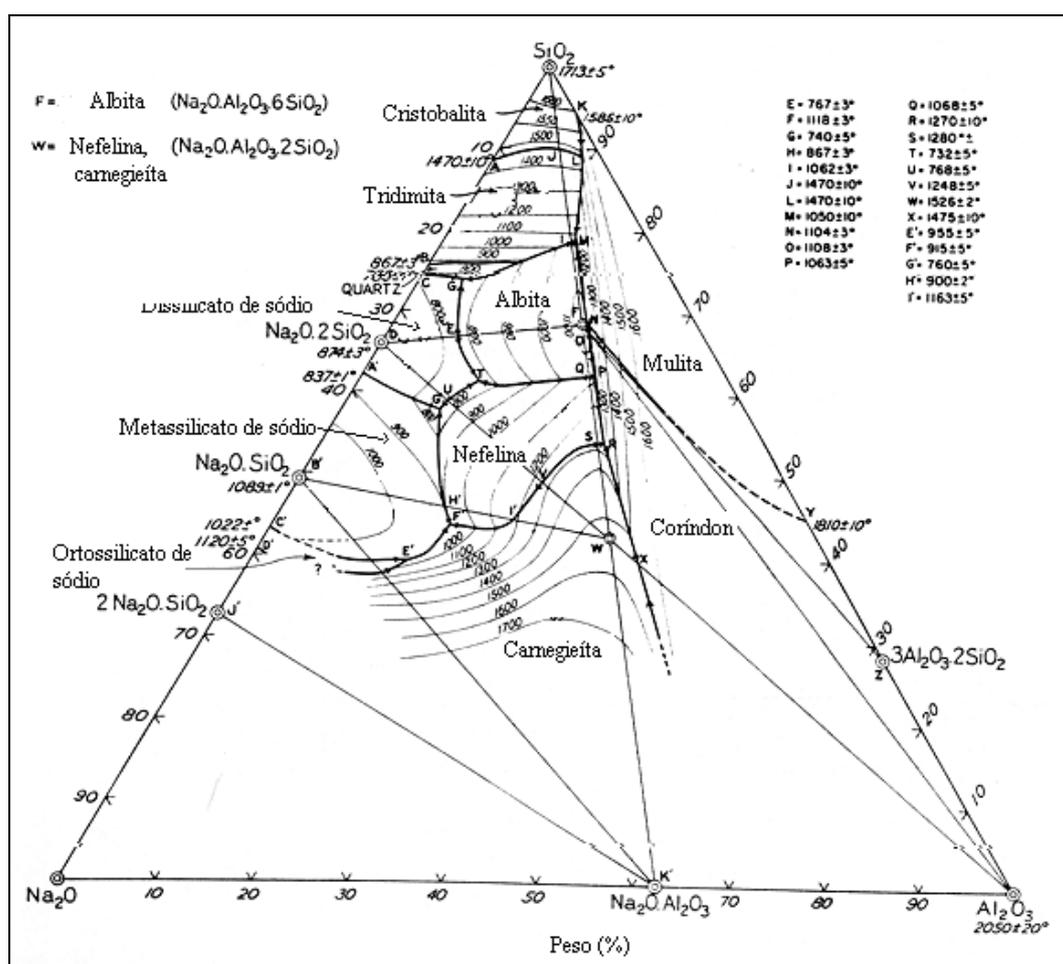


Figura 3.11: Sistema ternário Na₂O-Al₂O₃-SiO₂. Fonte: Schairer, 1957.

3.4 PROCESSAMENTO DE PORCELANAS

As propriedades das porcelanas como produto cerâmico depende dos parâmetros e características intrínsecos do processamento adotado pela indústria. De um modo geral, pode-se dividir em processo úmido e processo a seco. Para muitos produtos, o processo seco é suficiente, particularmente na produção de louça de mesa e em parte da produção de revestimento para piso e paredes. Na confecção de porcelanas técnicas e louças de hotel e restaurante, o processo úmido é requerido para obter a homogeneidade da mistura necessária a integridade e resistência do produto final.

No processo a seco, o quartzo, o feldspato e o caulim são misturados diretamente com água. A quantidade desta varia com a área específica da batelada e com as impurezas e níveis de dispersantes. Usualmente é 18%, mas pode chegar a 21%. A homogeneização é realizada com um misturador que concede grande quantidade de cisalhamento à mistura água-pó, quebrando os aglomerados e produzindo um corpo homogêneo para a conformação plástica. É um processo muito próximo do usado pela indústria antes da automatização e pelos artesãos.

No processo úmido, a argila é misturada com água (algumas ocasiões com dispersante). Às vezes, a argila fica em repouso (até 24h) antes de introduzir os não plásticos (quartzo e feldspato). Depois de adicionar os não plásticos, a mistura pode ficar maturando novamente. Durante esse tempo ajusta-se a viscosidade através da adição de aditivos poliméricos ou sais solúveis. A mistura das matérias-primas, neste tipo de suspensão, forma uma batelada mais consistente. Neste processo, o comportamento coloidal da argila e as propriedades reológicas da suspensão são fundamentais [Carty, 1998].

3.4.1 MÉTODOS DE CONFORMAÇÃO

As cerâmicas brancas são conformadas principalmente por extrusão, prensagem, colagem e estampagem. A Figura 3.12 mostra um fluxograma onde se dá a preparação das peças cerâmicas, cujas etapas são explicadas a seguir, conforme Shreeve (1980):

As matérias-primas, nas proporções apropriadas e com as propriedades convenientes para produzir a porcelana desejada, são pesadas em moegas e transferidas para um carro carregador.

O feldspato, a argila e a sílica são misturados com água na misturadora, passam por um separador magnético e são peneirados e armazenados.

A maior parte da água é removida (e refugada) num filtro-prensa. Todo ar é removido na amassadeira, que opera sobre vácuo e com auxílio de lâminas cortadeiras. Com isto, obtém-se uma porcelana mais densa e resistente.

A massa preparada é conformada em peças, numa prensa hidráulica ou mediante prensagem a quente, nos moldes convenientes.

As peças sofrem uma secagem preliminar, são acabadas e rebarbadas, e por fim completamente secas, em condições cuidadosamente controladas.

Assegura-se o lustre superficial mediante um vidrado feito de materiais seleccionados.

A vitrificação do corpo cerâmico e do vidrado é feita num forno túnel, com controle acurado da temperatura e do deslocamento das peças.

As peças de porcelanas são protegidas, durante a queima, por caixa de refratários, onde são colocadas, sendo as caixas empilhadas uma sobre as outras e dispostas nos vagonetes. Neste processo só há uma queima, pois o corpo e o vidrado são queimados simultaneamente. As peças de porcelanas são testadas acuradamente e inspeccionadas antes do armazenamento que antecede a venda.

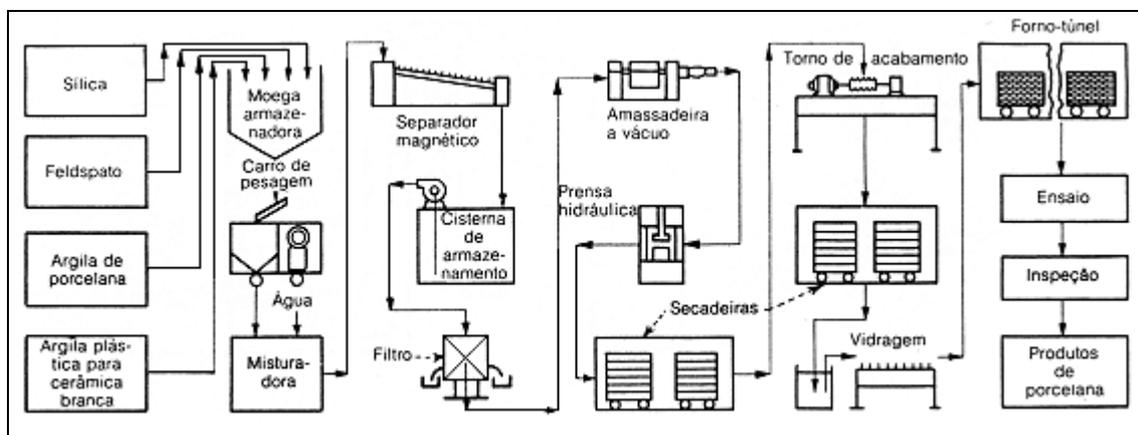


Figura 3.12: Fabricação de porcelana elétrica pelo processo úmido da Westinghouse.

De um modo geral, tem-se uma etapa de preparação das matérias-primas, envolvendo a moagem, classificação, mistura e umidificação, de modo que a granulometria, pureza e plasticidade são ajustadas à etapa seguinte de conformação. As figuras 3.13 a 3.15 mostram a preparação por outros modos de conformação.

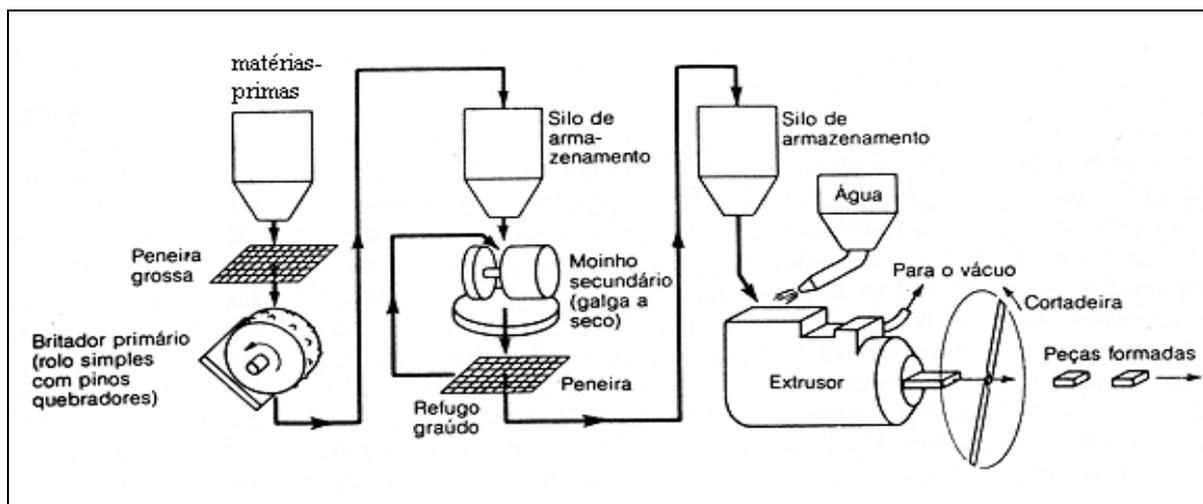


Figura 3.13: Fluxograma simplificado do processo de moldagem por extrusão. Shreeve, 1980.

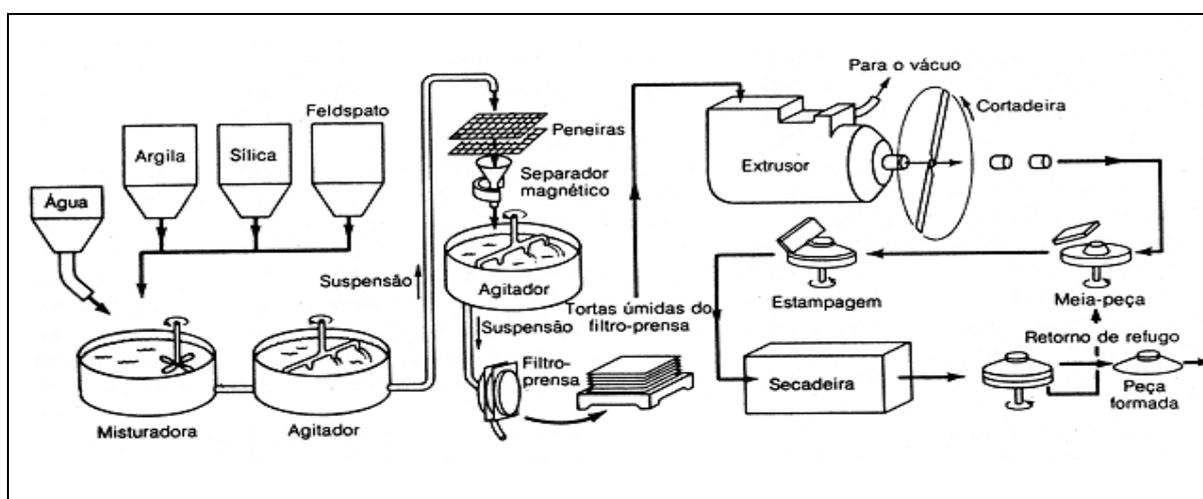


Figura 3.14: Fluxograma do processo de moldagem por estampagem. Shreeve, 1980.

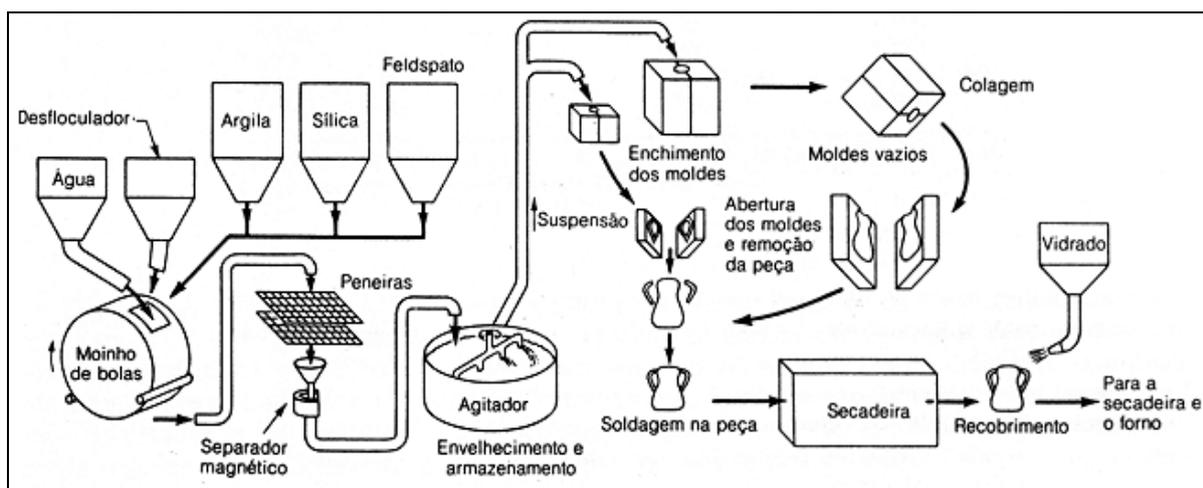


Figura 3.15: Fluxograma simplificado do processo de moldagem por colagem. Shreeve, 1980.

A Tabela 3.16 relaciona o tipo de produto e o método de fabricação. A colagem por dreno difere-se da sólida por ter o excesso de suspensão drenado, enquanto no segundo toda suspensão é utilizada na conformação da peça. O processo por estampagem ou torneamento (*jigging*) é o desenvolvimento da roda de oleiro, adequado a processos automatizados, utilizando cabeçotes rotativos, onde uma guia forma a parte superior da peça. A prensagem a quente e o processo Ram (ilustrado na Figura 3.16) são uma variação do processo de estampagem (diferente de prensagem semi-seca ou seca que se refere a prensagem de pó ou grânulos), utilizando a matéria-prima cortada em pedaço, vindo da extrusora. O primeiro difere do segundo pois os moldes onde se dá a prensagem ou compressão são aquecidos, criando um filme de vapor que facilita o desmolde. A prensagem isostática consiste em colocar as matérias-primas em um molde flexível e imergir este em um fluido onde se aplica uma pressão, deste modo, a peça é conformada sobre uma pressão bastante uniforme em toda a peça.

Tabela 3.16: Produto e tipo de fabricação.

Tipo	Colagem, dreno	Colagem, sólido	Roda de oleiro	Estampagem	Extrusão	Prensagem semi-seca	Prensagem seca	Prensagem a quente	Processo Ram	Prensagem isostática
Artística	X		X	X					X	
Química	X	X		X					X	
Alta tensão*		X	X	X	X			X		
Baixa tensão*					X	X	X			
Especial*					X	X	X			
Vela ignição										X
Pirométrica	X				X					
De mesa	X			X					X	
Dentária						X				
Sanitária	X	X								

* Porcelana elétrica.

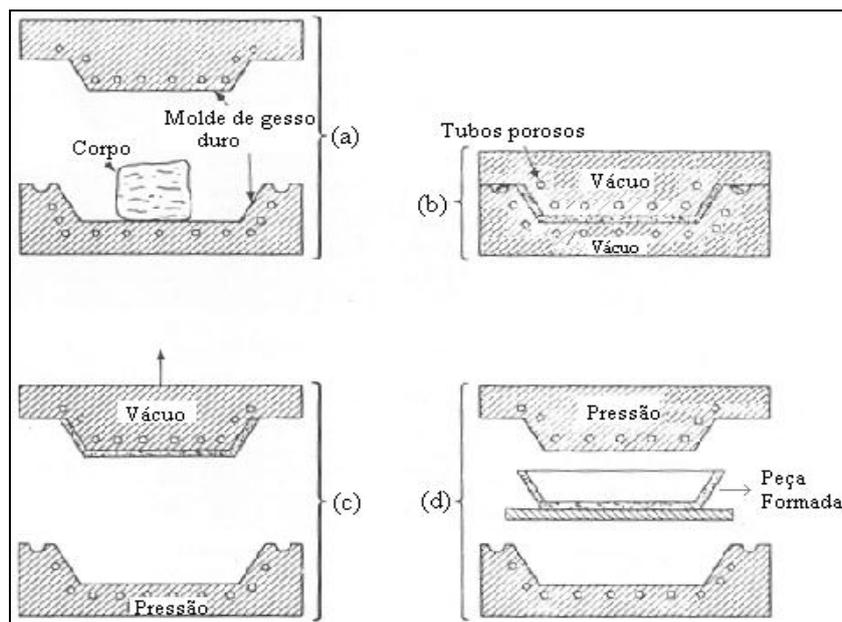


Figura 3.16: Processo Ram de conformação.

3.4.2 EXTRUSÃO

A extrusão é aplicada a todas peças que possuem em sua forma o mesmo corte de seção transversal. A seção transversal pode ser cilíndrica, retangular ou outra forma qualquer. Do mesmo modo, tubos de variados números e tamanhos de orifícios longitudinais, podem ser fabricados por este método. O contorno de lado externo do item extrudado é determinado pelo formato do orifício.

3.4.3 ESTAMPAGEM

Enquanto a colagem é feita com uma suspensão de baixa viscosidade de argila em água, a estampagem requer uma massa plástica de baixo teor de água (15 a 25%), como o fornecido pela prensa à vácuo. Este processo de conformação resulta em partes de simetria radial. Atualmente, a maior parte da estampagem é realizada por máquinas com cabeçote cilíndrico rotativo em vez de uma guia. Pratos conformados por este meio apresentam uma textura mais fina, o que resulta numa menor deformação durante o processo de queima.

Moldes de gesso são utilizados para a estampagem devido a sua propriedade de absorver a água do artigo, o que resulta em uma retração do corpo e sua separação do molde.

3.4.4 COLAGEM

A colagem é utilizada para a manufatura de peças de formas mais complicadas e simetria não radial. A suspensão de argila + água de baixa viscosidade é colocada em um molde de gesso com a forma que tem o negativo do formato desejado da peça. O molde poroso absorve a água da suspensão, aumentando a rigidez da barbotina na interface com o molde. Uma vez que a espessura de parede desejada seja alcançada, a suspensão pode ser retirada. A absorção de água subsequente resulta em uma leve retração da peça, a qual finalmente separa-se do molde. Após a secagem e consolidação do item, este pode ser retirado do molde. O processo de colagem só pode ser feito quando a suspensão possuir uma viscosidade suficientemente baixa com um baixo teor de água. Na prática, uma concentração de sólidos de 65 a 75% pode ser obtida com a adição de defloculantes, como soda ou silicato de sódio.

A quantidade ótima de defloculante varia entre 0,1 e 0,2 % e deve ser determinada para cada corpo. O excesso de defloculante deve ser evitado, caso contrário, o corpo torna-se rígido.

A taxa de processo de colagem diminui com o aumento da espessura da camada formada no molde, já que esta camada age como uma barreira à água. Após aproximadamente uma hora, forma-se uma camada de 7 a 10 mm. A redução de volume da suspensão devido a remoção de água é compensada pela adição de mais suspensão até a peça solidificar no formato desejado. A colagem pode ser aberta (*open casting*), quando o formato da peça tem uma espessura de parede uniforme. Para diferentes espessuras e artigos mais complicados, usa-se colagem de centro (*core casting*). A colagem dupla (*double casting*) é utilizada para artigos como as asas da xícara ou uma travessa para carnes, onde o molde é completamente preenchido com a suspensão e deixado em repouso até a peça ficar rígida.

A manufatura de porcelana sanitária usualmente envolve vários processos de colagem. Itens com elevada espessura de parede podem ser produzidos, aplicando-se pressão a fim de acelerar a conformação. Artigos complicados podem ser moldados separadamente e então colados.

3.4.5 PRENSAGEM

É muito utilizado na produção de porcelanas elétricas e artigos que requeiram uma resistência estrutural mais elevada. Dependendo do teor de água pode ser nomeada como

prensagem seca ou semi-seca. A conformação de louças de mesa pelo processo seco deve se tornar o processo mais atrativo no futuro [Shüller,1980].

O primeiro método de preparação, ainda muito utilizado, é a secagem da torta proveniente do filtro prensa até a umidade desejada e então desintegrada utilizando um soprador (*dust blower*). O material é recolhido em uma câmara, peneirado, enquanto as partículas grosseiras retornam ao soprador. Outro método consiste em se utilizar um atomizador (*spray dryer*), em vez do filtro prensa, que permite obter-se uma distribuição de tamanhos de grânulos, capaz de otimizar o carregamento da prensa.

Na prensagem é muito importante que as peças possuam densidade o mais uniforme possível. A falta de uniformidade na densidade causa deformações e retrações desparelhas na queima. Todas as peças de pequena dimensão e paralela ao eixo de prensagem apresentam melhor uniformidade, já que a fricção de parede é reduzida. A distribuição de densidades é mostrada na Figura 3.17. Em cilindros muito altos ocorrem uma compactação mais pobre na seção inferior da peça.

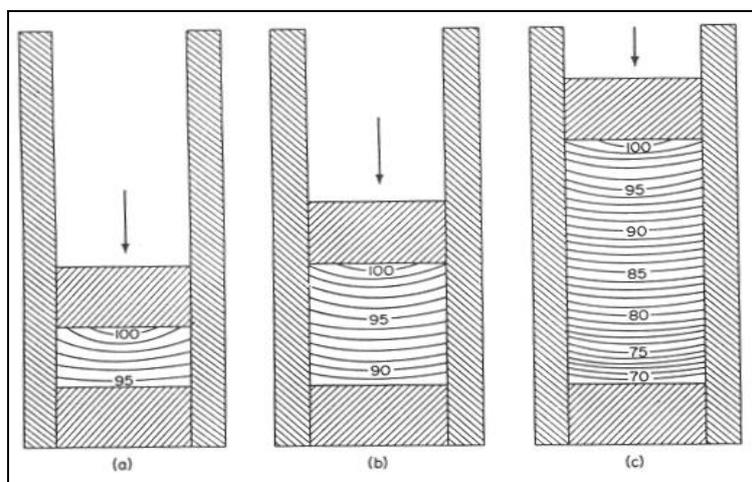


Figura 3.17: Distribuição de pressão em uma peça prensada uniaxialmente. Os números representam as densidades relativas.

Para se reduzir a porosidade e a retração pós-queima, maiores pressões de compactação são utilizadas. Entretanto, há um limite, acima do qual pode desenvolver o trincamento de peças. Este se abre próximo ao centro em um ângulo perpendicular à direção de prensagem. A principal causa é a expansão do ar encapsulado com suficiente pressão para ocasionar a tensão de fratura. Uma segunda causa é a abertura das pilhas de argila (*books of clay*) quando a pressão é removida, provocando uma laminação na peça. O trincamento pode

ser diminuído a uma dada pressão, mantendo-se a pressão por mais tempo, liberando a pressão mais lentamente ou compactando com pressão máxima repetidamente (Figura 3.18).

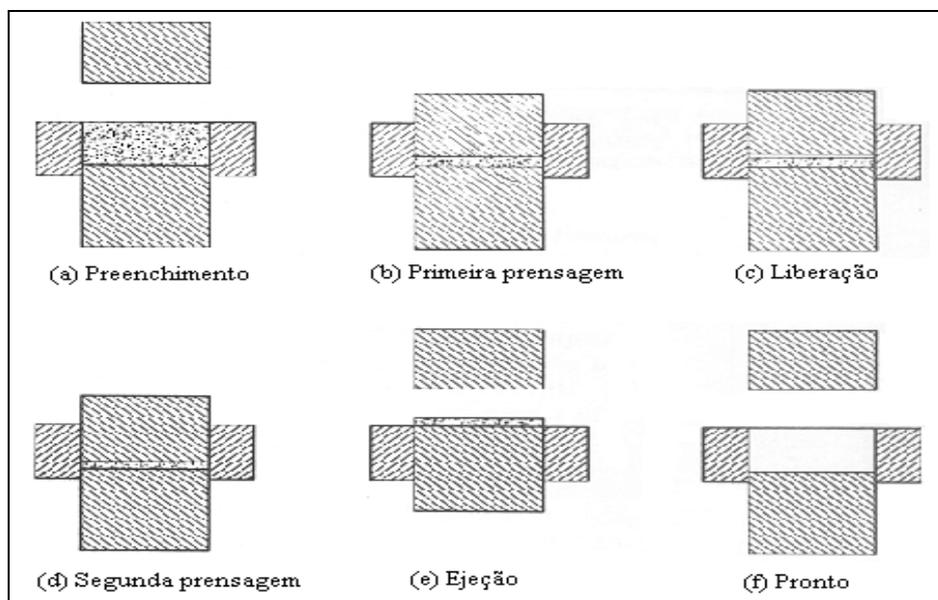


Figura 3.18: Ciclo de prensagem automática.

O processo descrito até aqui comumente chamado de prensagem (ou prensagem semi-seca) utiliza 5 a 10% de água.

A prensagem seca é similar ao processo semi-seco, mas utiliza um teor de água de 1,5% ou menos e, para compensar, emprega aditivos como aglomerantes e lubrificantes. Isto resulta em menor quantidade de rebarbas, menor retração e melhores propriedades (em particular, melhores propriedades elétricas). A batelada é produzida a partir das matérias-primas tanto por mistura a seco ou por suspensão. É muito importante se ter uma mistura de boa fluidez, para que o molde seja preenchido de maneira uniforme. Isto é obtido pela secagem da suspensão em um *spray dryer*, que dá pequenas esferas ocas ou sólidas, ou passando por peneiras de 14 a 20 *mesh*, obtendo-se esferas sólidas mais macias.

3.5 SECAGEM DE PORCELANAS CERÂMICAS

Antes das peças cerâmicas serem queimadas, deve-se eliminar toda a água remanescente da etapa de conformação, pois as altas taxas de aquecimento durante a queima

aumentariam tanto a pressão interna que as peças colapsariam. Para evitar que isto ocorra procede-se com a secagem.

A secagem deve ser rápida para se tornar econômica, mas ao mesmo tempo não pode ser tão rápida a ponto de danificar o produto com trincas ou empenamento, decorrente das variações de volume. O projeto de um processo eficiente de secagem exige o conhecimento da distribuição de líquido no interior da peça e também, da cinética que rege a movimentação de líquidos [van Vlack, 1973].

O processo de conformação determina a quantidade de água residual. Um produto fabricado por prensagem semi-seca contém uma quantidade significativa de água. Quando se emprega a prensagem seca, o produto contém pequenas quantidades de água e líquidos ou lubrificantes fugitivos e ligantes que devem ser eliminados.

A secagem de peças cerâmicas pode ter um custo maior que a queima. Há duas razões para isto: primeiro, a remoção de água de peças cerâmicas de grãos finos pode requerer uma elevada intensidade de energia. A água tem uma alta capacidade térmica específica, e o calor de sublimação é igualmente alto. A transferência de calor em baixa temperatura não é muito eficiente (o calor radiante transferido em elevada temperatura é muito mais eficiente). Segundo, os defeitos formados durante a secagem usualmente não são descobertos até que a peça seja queimada. Assim, pode-se adicionar o custo de queima da peça, mais o teste de qualidade da peça (*proof-test*), no caso de uma peça reprovada. Além disso, as matérias-primas não podem ser recuperadas após a queima.

3.5.1 FATORES QUE INFLUENCIAM NA SECAGEM

Os principais fatores que afetam a secagem são a natureza da amostra, a quantidade de água, a forma do objeto, a presença de aditivos, a umidade relativa da atmosfera, a temperatura, a velocidade do ar e as características do secador.

A natureza da mistura que forma a amostra representa a plasticidade, a granulometria e a estrutura. Quanto menor a granulometria, mais difícil será a secagem, pois menores serão os poros formados.

Quanto maior a quantidade de água aditivada à amostra, maior será o intervalo de tempo necessário a secagem.

Por ser um fenômeno que depende da área de superfície, quanto maior esta em relação ao volume, mais rápida será a secagem.

A presença de aditivos se refere a certos agentes que originam íons ou alguns solventes que eliminam a água, favorecendo a evaporação.

A umidade relativa da atmosfera juntamente com a temperatura, controla a taxa de secagem. O aumento de temperatura diminui a viscosidade da água, facilitando a sua saída.

A circulação de ar arrasta as partículas de vapor de água que rodeia a amostra, diminuindo a pressão de vapor na superfície e facilitando a saída de umidade do composto.

O projeto do secador determina o tipo de secagem, seja lenta ou rápida, por convecção ou radiação, temperatura, umidade, etc [Bruguera, 1984].

3.5.2 REMOÇÃO DE ÁGUA

Compreender a secagem e os defeitos oriundos desta é essencial para a redução dos custos de manufatura. É preciso observar a todos os detalhes da remoção de água durante a secagem de peças de grãos finos. A Figura 3.19 mostra os estágios da secagem.

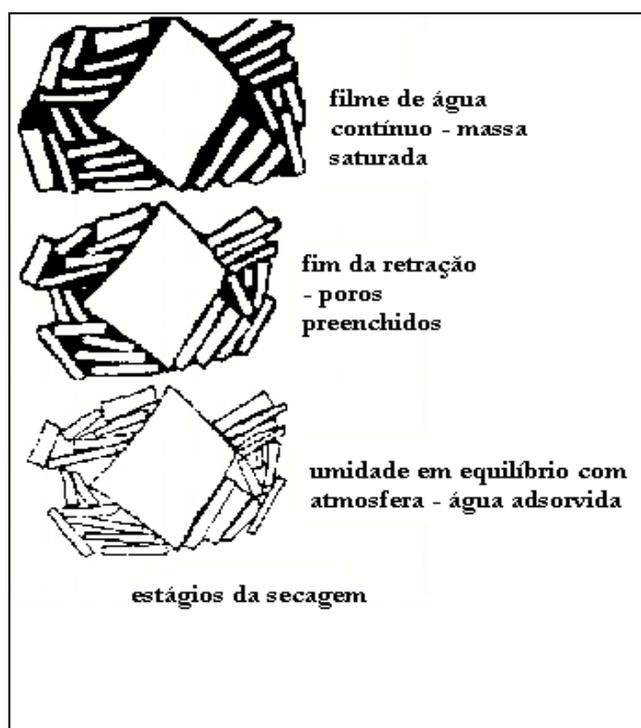


Figura 3.19: Etapas da secagem de uma peça cerâmica. Fonte: van Vlack, 1973.

Na primeira ilustração da Figura 3.19, tem-se esquematicamente as partículas de argila presas juntas em uma massa. A massa é saturada com água que envolve cada partícula a qual está separada de sua vizinha por um filme de água. Este filme de água é denominado “água de contração” e uma vez que esta é removida, as partículas se aproximam e o produto retrai.

Observa-se que um filme contínuo de água cobre toda superfície da massa. Na fase de retração da secagem, ocorre a evaporação da água da superfície da peça e a migração da água de retração para a superfície, mantendo um filme de água contínuo. Sem variação da temperatura, da umidade e do fluxo de ar no ambiente de secagem, e se for negligenciada a pequena mudança na área da superfície total devido a retração, a taxa de retração será constante, controlada pela evaporação na superfície (e é por isto que se assume que a área da superfície do produto é constante durante a fase de retração).

Na segunda ilustração na Figura 3.19, todas as partículas retraíram juntas até estarem em contato com suas vizinhas, de modo que não podem mais retrain, já que a rede formada pelas partículas sólidas, torna-se suficientemente rígida para resistir a pressão capilar exercida pela fase líquida (Henkes,1996). Os poros (interstícios entre as partículas), no entanto, ainda estão repletos d'água. O filme d'água na superfície não é mais contínuo. A medida que a secagem prossegue, a interface ar-água retrai dentro do produto e o vapor d'água deve migrar pelos canais sinuosos dos poros para ser removido da peça (a umidade relativa na interface de secagem é 100%; o vapor deve ser removido para que a secagem continue). A taxa de secagem que era linear durante a perda de água de retração decresce. A perda de água nesta fase é chamada agora de "água dos poros". No fim da perda de água dos poros, o produto está em equilíbrio com o meio. Se a temperatura está acima de 100°C, ou se a atmosfera está completamente seca, a peça é chamada *bone dry* (osso seco, literalmente, refere-se a peça pronta para ir ao forno). Entretanto, se a atmosfera possuir alguma umidade (geralmente é o caso dos secadores - a remoção de toda água não é um bom procedimento), a peça terá água absorvida em quantidade mensurável, como um pequeno filme na superfície das partículas. Esta situação é mostrada na terceira ilustração da Figura 3.19. A água restante na peça em equilíbrio com o meio é chamada "água adsorvida". A quantidade de água adsorvida muda com as alterações do ambiente [Alfred, 2000].

3.5.3 CURVA DE SECAGEM

Duas curvas de secagem, uma de perda de peso e outra para retração, são apresentadas na Figura 3.20.

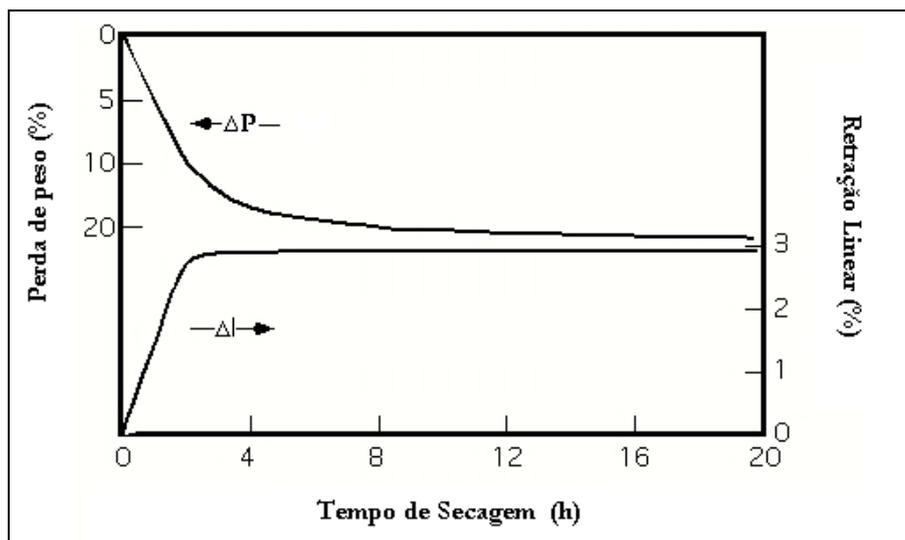


Figura 3.20: Curva de retração (%) e perda de peso (%) em relação ao tempo de secagem.

Considerando-se a curva de retração apresentada na Figura 3.20, observa-se que inicialmente a taxa de secagem é constante. Isto é esperado uma vez que se mantenha constante a temperatura, umidade e o fluxo de ar no secador. Negligenciar a diminuição na área da superfície da peça que reduz a área de evaporação de vapor, é uma aproximação razoável, como se pode observar na curva de retração da Figura 3.20.

Durante a fase de retração da secagem, enquanto a água de retração é liberada e antes da perda da água de poro, a perda de peso da amostra é também constante. Isto é atribuído ao fato que, durante a retração, a perda de volume da amostra é devido a perda de volume da água de retração. Se a taxa de retração é constante, então a amostra perde o mesmo volume de água durante intervalos de tempo iguais (tendo-se assim, a equivalência entre a retração e a perda de peso, neste intervalo de perda de água de retração). No final da retração, a curva mostra que a taxa de perda de peso decresce. Este decréscimo é devido ao fato que o vapor d'água deve migrar do centro da peça, por um caminho sinuoso formado pelos canais de poros, para a superfície, antes de ser arrastado pelo fluxo de ar. Teoricamente a taxa de perda de peso deve diminuir com o tempo $t^{1/2}$. Nesta etapa, é a água de poro que é liberada durante a secagem.

3.5.4 MUDANÇAS DE VOLUME DURANTE A SECAGEM

Durante a fase de retração da secagem, a taxa de mudança de volume é linear. Então, quando a retração pára, cessa a mudança de volume da peça, mas a perda da água de poro ainda ocorre. Este fenômeno fica evidente com o auxílio da Figura 3.21, a partir de uma ilustração por F.H. Norton (1970).

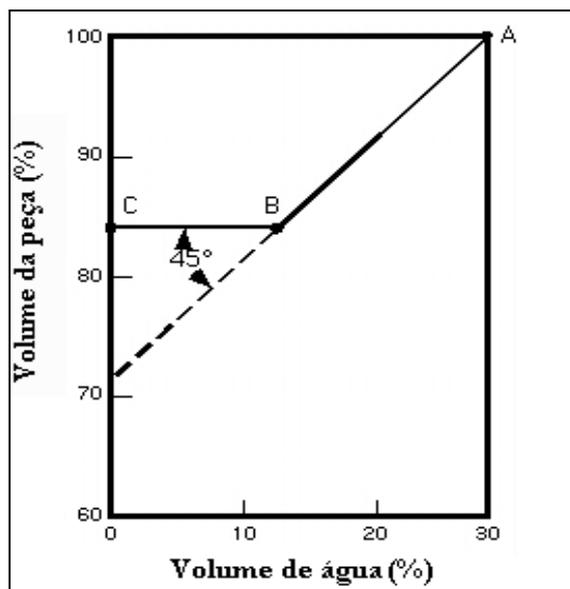


Figura 3.21: Relação do volume da peça com a perda de água. Fonte: Adaptado de Norton, 1970.

Na Figura 3.21, observa-se ainda que no ponto “A”, a peça foi recém formada e contém 30 % em volume de água e o eixo dependente (ordenada) mostra o volume da peça como 100%. À medida que a secagem prossegue, a água é perdida. Entre os pontos “A” e “B”, a água de retração é liberada e a peça retrai uma unidade de volume para cada unidade de água removida. De “B” até “C”, o volume da peça não se altera, mas a água de poro é liberada, o volume de poros se desenvolve na peça, como mostrado na Figura 3.21 (uma vez que a curva não segue a linha pontilhada, mas vai para o ponto “C”).

A contração máxima da peça ocorre quando está sendo removida a água entre camadas (água de contração), então, é desejável que a água no interior do produto seja tão uniforme quanto possível, durante esta etapa inicial da secagem. Desta forma, o trincamento pode ser evitado pelo aquecimento inicial do produto em uma atmosfera saturada antes que ocorra a remoção da água. Como a água é removida pela superfície, um gradiente de umidade na saturação não é estabelecido, pois a água remanescente, de baixa viscosidade, move-se para fora imediatamente. Uma vez cessada a contração, a água nos poros pode ser removida por uma corrente de ar seco [van Vlack, 1973]. A Figura 3.22 mostra que diferentes condições de secagem podem levar a gradientes de umidade entre a superfície e o centro de uma peça.

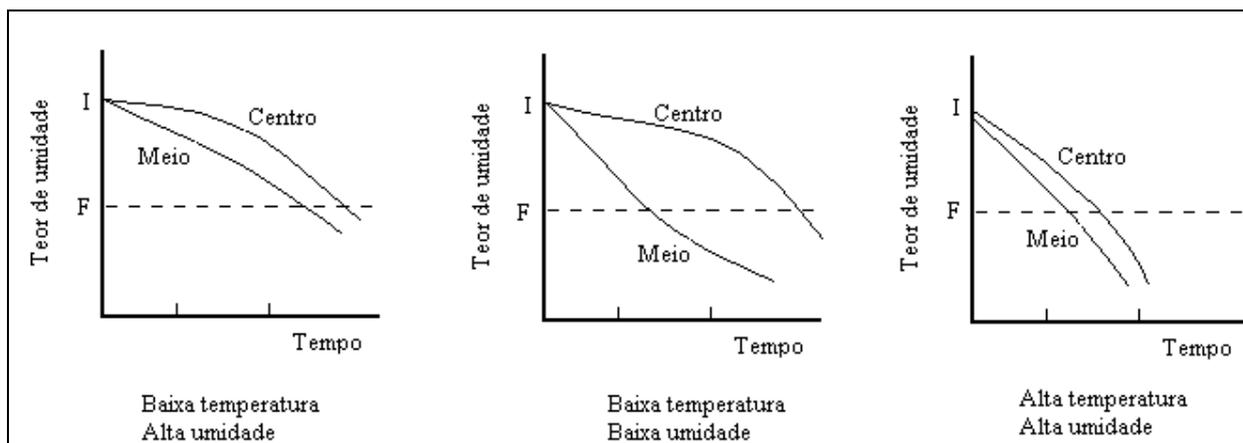


Figura 3.22: Secagem de produtos cerâmicos. I: corresponde ao teor inicial de umidade. F: teor final de umidade. Fonte: van Vlack (1973).

3.5.5 AS ORIGENS DAS DISTORÇÕES DE SECAGEM

No mínimo tão importante quanto o custo real da secagem (em energia, equipamento, homem-hora – para empilhagem, etc - e espaço na fábrica) é o custo da perda de uma peça devido a secagem inadequada. Os custos vão mais além do desperdício de energia e espaço no secador, já que uma peça defeituosa acaba sendo queimada por desconhecimento de seu defeito. É um custo bastante significativo e deve ser somado ao custo total, incluindo o custo de disposição do resíduo (a peça defeituosa que foi queimada).

Se as peças forem testadas antes de serem queimadas e constatar-se que não estão aprovadas, podem simplesmente ser recicladas, recuperando-se as matérias-primas. Isto não ocorre com as peças queimadas que no mínimo devem ser moídas até um pó fino, para serem adicionadas como inerte (carga) à batelada. Neste último caso, Assim, torna-se uma operação de alto custo.

Um material a base de argila plástica tem “memória” antes de secar. Isto é, as partículas anisotrópicas de argila alinham-se antes da conformação. Se o produto conformado sofrer alguma perturbação mesmo enquanto plástico, o “tecido argiloso” alinhado será perturbado em uma escala microscópica. Não importa quanto a peça seja reformada, ela vai distorcer de volta ao formato antigo - e deformará - enquanto a peça relaxar durante a secagem.

A “memória” de argilas não é a única causa das distorções de peças cerâmicas. A Figura 3.23, resume outras duas causas de problemas comuns que causam distorções nas peças.

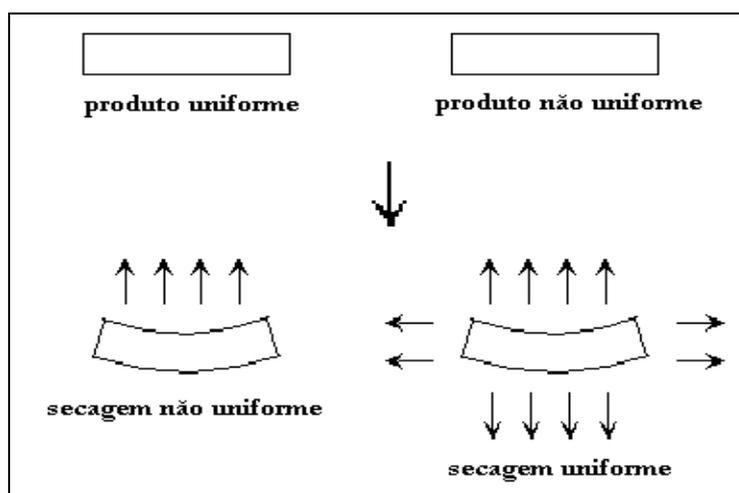


Figura 3.23: Origem da distorção de produtos na secagem.

No lado esquerdo da Figura 3.23, tem-se ilustrado uma peça cujas partículas estão uniformemente distribuídas. Porém, a secagem não uniforme (secagem de cima mas não de baixo) resulta em um produto disforme. Se a peça sofre distorção durante a secagem, o “tecido argiloso” é rompido (como mencionado anteriormente) e o produto fica deformado durante a queima. Por outro lado, o mesmo resultado pode ser observado se a peça tem uma distribuição não uniforme de partículas. Isto ocorre quando partículas grandes e pesadas sedimentam durante a colagem, por exemplo. As partículas grandes no fundo da peça causam a deformação, mesmo quando a secagem é uniforme, como é mostrado no lado direito da Figura 3.23. Para se resolver o problema de secagem, deve-se efetuar a secagem das peças em prateleiras que sejam como grelhas abertas. A suspensão para colagem deve ser projetada de forma que fique estável, não permitindo que as partículas sedimentem no molde. Similarmente a colagem, o mesmo defeito ocorrerá se a prensagem ocorrer de modo irregular, seja pela falta de homogeneização da mistura de matérias-primas, ou por problemas na prensa hidráulica. Além destes parâmetros, sabe-se que o gradiente da pressão capilar depende da permeabilidade, da viscosidade do líquido e da taxa de evaporação que determinam as tensões de secagem responsáveis pelas distorções [Henkes,1996].

3.6 QUEIMA

A conformação define a forma dos corpos, mas as propriedades finais só serão consumadas na etapa de queima, onde se processam as reações físico-químicas que definirão as fases formadas e a microestrutura do produto. Estas serão responsáveis pela resistência estrutural, porosidade, tamanho da peça, cor, brilho, textura, translucidez, entre outras propriedades. Portanto, o objetivo da queima é consolidar o formato e conferir as características que definem o produto final.

Diversas variáveis vão afetar a queima, sejam provenientes das etapas de formulação e conformação ou intrínsecas ao processo de queima, particularmente, ao ciclo de queima. Primeiramente, tem-se as características das matérias-primas, a proporção entre as diversas matérias-primas utilizadas na massa, a distribuição granulométrica das matérias-primas, o tipo de processo de conformação, a umidade da massa, a pressão de compactação e o preenchimento do molde – estes dois referentes a conformação por prensagem - e, por fim, as condições de secagem. Estas variáveis irão definir as propriedades do corpo após a secagem e, portanto, estão diretamente relacionadas ao ciclo de queima, cuja definição será baseada na análise destas propriedades.

A escolha do ciclo de queima irá definir a temperatura, o tempo e a atmosfera de queima que, sabidamente, controlam as reações físico-químicas. Assim, a escolha da curva de queima ideal é ajustada para garantir que o produto final possua as fases e a microestrutura necessárias a atender as especificações técnicas do produto. Já as outras etapas de fabricação são escolhidas com base em dois princípios fundamentais: as especificações citadas anteriormente e a facilidade de fabricação. Portanto, a queima está inserida em um contexto o qual pode ser dividido nas etapas de formulação, conformação, secagem e queima, mas que são interdependentes. Os limites e possíveis variações de cada processo são ditados por aspectos econômicos e técnicos, considerando-se as etapas anteriores e posteriores.

As variações dimensionais que ocorrem nas peças durante a queima é outro fator que determina a curva de queima ideal. Estas variações são determinadas principalmente pelas fases formadas durante a queima. O conhecimento da dilatação térmica é fundamental para evitar o aparecimento de defeitos no produto queimado, além do acerto entre massa e esmalte (para peças esmaltadas), uma vez que o esmalte deve ficar sob leve compressão, o que aumenta a resistência mecânica do mesmo [Marino, 1998].

Dado o que foi referido até aqui, o estudo da queima deve abordar, por conseguinte, os efeitos da queima, os aspectos que definem o ciclo de queima e as reações físico-químicas que procedem durante a queima.

3.6.1 EFEITOS DA QUEIMA

A queima de materiais cerâmicos promove a ligação final das partículas. Esta ligação pode ocorrer por diversos processos como de hidratação, que age na ligação do cimento comum, cura de resinas, ou ligação cerâmica. Esta procede na presença de uma fase líquida, devido à sinterização vítrea, ou na ausência de uma fase líquida, denominada sinterização sólida.

A sinterização é um processo de aquecimento visando a aglomeração de partículas. A sinterização é efetiva quando as partículas em pó ficam juntas em uma temperatura suficiente alta para que elas formem ligações. Em cerâmicos, aumenta a resistência, a condutividade térmica, a densidade, a transparência e a translucidez. As propriedades que se alteram durante a sinterização são o resultado da modificação de tamanho, forma e quantidade de porosidade à medida que a temperatura chega a um ponto em que o transporte em massa ocorre, sendo que esta temperatura é próxima da temperatura de recristalização do material [van Vlack, 1963]. O mecanismo da sinterização envolve movimento de átomos (e/ou íons e vacâncias) similar em escala à da recristalização, geralmente, a distância média da migração atômica é grosseiramente a do tamanho de partícula. A fim de se alcançar a sinterização de uma peça, deve-se formar uma ligação através de uma fase líquida ou através da difusão no estado sólido.

A sinterização vítrea ocorre na queima de materiais contendo silicatos. Tijolos e porcelanas, entre outros, são queimados acima da linha *solidus* do diagrama de equilíbrio, formando um líquido. O líquido, um material à base de silicato, é um vidro que pode ser resfriado à temperatura ambiente sem se cristalizar. Mesmo sem ocorrer a cristalização é extremamente viscoso e forma uma ligação vítrea muito resistente. A Figura 3.24 apresenta a microestrutura entre duas partículas adjacentes. A aderência do vidro pode ser muito forte em virtude da possibilidade de haver continuidade (coerência) entre as estruturas atômicas [van Vlack, 1963]. Um teor elevado de vidro forma um material mais duro, como é o caso de um ladrilho para piso que deve possuir maior resistência à abrasão do que uma telha, no entanto, um teor elevado de vidro produz uma fase semifluida no forno, aumentando a possibilidade de distorção do item. As peças são aquecidas até o ponto de amolecimento, onde o líquido

viscoso formado da mistura dos materiais escorre e ocupa os espaços vazios entre as partículas mais refratárias, reduzindo a porosidade, aproximando as partículas devido às forças de capilaridade e retraindo a peça, como mostra a Figura 3.24.

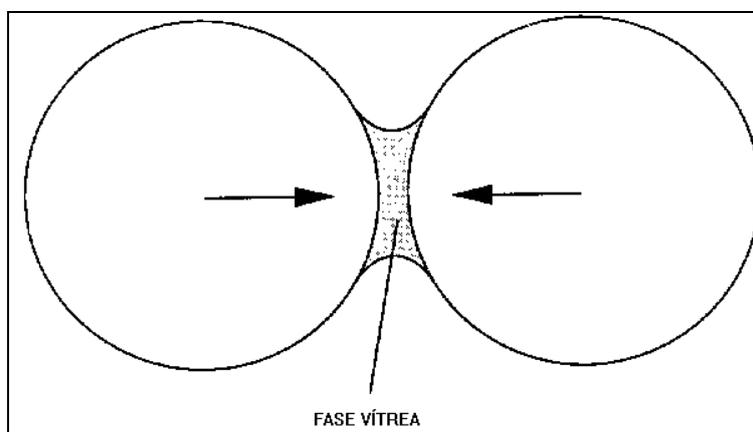


Figura 3.24: Contração entre duas partículas na presença de uma fase líquida. Fonte: Hübner, 1990.

Na sinterização sólida não há a formação de uma fase líquida, precisando assim da difusão atômica e ocorrendo mais rapidamente em temperaturas mais altas. Vários materiais como cerâmicos elétricos e magnéticos são produzidos por sinterização sólida, pois se fosse por fusão ou sinterização vítrea suas propriedades sofreriam alterações. Desde de que o tempo seja suficiente em temperatura elevada, os átomos podem se mover por difusão e as regiões de real contato entre as partículas podem aumentar, formando apenas uma interface no lugar de duas superfícies anteriores. Além disso, essa interface (agora contorno de grão) possui menor energia que as duas superfícies que lhe deram origem. Os movimentos atômicos podem ocorrer por: vaporização de uma superfície e condensação em outra, difusão ao longo da superfície dos grãos, uma contradifusão de vazios e átomos ao longo dos átomos. Esta contradifusão aproxima o centro dos grãos e induz a uma contração durante a sinterização [van Vlack, 1963]. Os princípios físicos contidos no modelo de Kingery-Berg explicam a difusão sólida a partir de três assertivas: a força motriz da sinterização é a redução da energia de superfície, o transporte de material ocorre principalmente por difusão por volume, o contorno de grão é a fonte e depósito de vacâncias. O modelo assume que o crescimento do pescoço (nome dado devido a formação semelhante a duas esferas juntas comprimidas uma na outra) ocorre devido ao gradiente de concentração de vacâncias e que o aumento de volume do pescoço é o mesmo que o decréscimo do volume das duas esferas [Kingery, 1960]. A Figura 3.25 ilustra o modelo proposto por Kingery-Berg.

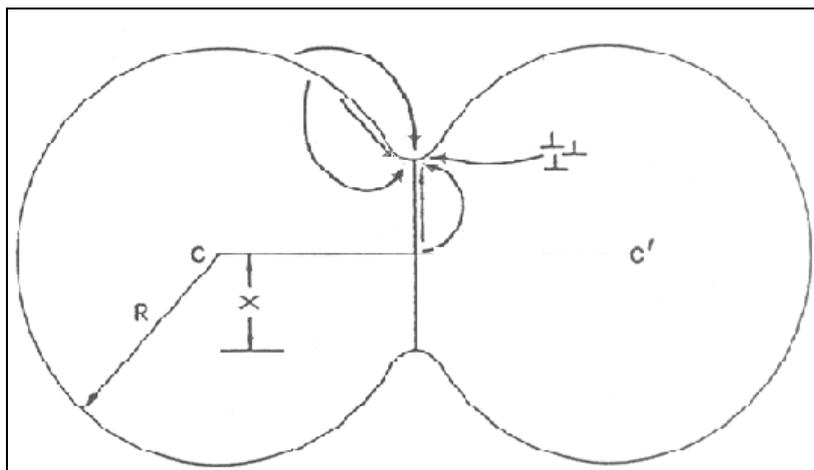


Figura 3.25: Mecanismo de sinterização proposto por Kingery. As setas indicam as direções de transporte de átomos ou vacâncias. Fonte: Hübner (1990).

Pela comparação das Figuras 3.24 e 3.25, pode-se observar algumas diferenças entre o processo de sinterização sólida e o de sinterização vítrea. Esta requer a presença de um material que forme uma fase vítrea, retraindo as partículas, enquanto aquela ocorre basicamente por difusão sólida.

A presença de uma fase líquida traz uma série de vantagens, como: a densificação é mais rápida (o líquido é um meio mais rápido de transporte/difusão de material do que pelo sólido), a densificação começa em uma temperatura mais baixa, o líquido funciona como um lubrificante e facilita o re-arranjo mecânico entre os grãos do pó e pode preencher os espaços vazios aumentando a densidade. A força de capilaridade exercida nos grãos causa uma contração adicional. Para a fase líquida ser efetiva deve ter boa molhabilidade do material cristalino, pequeno ângulo de contato, boa solubilidade do material da matriz, baixa viscosidade, baixo coeficiente de difusão para o material da matriz. Entretanto, esta fase líquida determina certas propriedades ao produto final que podem ser desvantajosas, dependendo da aplicação do produto, já que piora as propriedades mecânicas a temperaturas elevadas, diminuindo a resistência à fluência, a refratariedade e a resistência mecânica. Logo, para se minimizar estas desvantagens, a fase líquida é reduzida para um mínimo [Hübner, 1990].

O autor Gardeik (1981) ressalta que os principais efeitos da queima são a vitrificação, a transformação cristalina e a solidificação pela saturação das valências livres. Estes podem ocorrer em paralelo, lado a lado ou sucessivamente.

Na vitrificação, as características do líquido formado e seu comportamento no resfriamento são críticos para a definição das propriedades finais do corpo cerâmico. Gardeik

cita que toda fase líquida quando resfriada tende a cristalizar, sendo necessária mobilidade aos íons para que estes alcancem as posições de mais baixa energia. A fase líquida numa porcelana começa a solidificar em uma viscosidade tão elevada, que não se forma uma estrutura de rede cristalina, devido à ausência dessa mobilidade. Este tipo de solidificação é conhecido como “vitrificação”.

Na análise da transformação cristalina, Gardeik cita que as cerâmicas brancas formam um sistema de multicomponentes. Em sistemas de dois componentes, dependendo da temperatura, como se verifica em um diagrama de fases, podem-se encontrar várias estruturas cristalinas. Em um sistema de três componentes, podem existir tantas possibilidades que muitas ainda não foram descobertas, ou só são conhecidas qualitativamente. Como exemplo de transformação cristalina, tem-se a caolinita que primeiramente se transforma em meta-caolinita, após em espinélio e sílica e em temperaturas mais altas em mulita, podendo ainda dar origem a diversos tipos de silicatos, aluminatos e alumino-silicatos.

Solidificação pela saturação das valências livres aparece em corpos formadas apenas por um componente. A tensão mecânica decorrente da moagem do material até o tamanho de micrômetros, libera as valências da superfície das partículas cristalinas, formando uma série de cristais distorcidos adjacentes, quando a peça é conformada. Quando a temperatura é suficientemente alta, as valências livres dos cristais são saturadas pela reação chamada de “troca de lugar” e isto causa a solidificação do corpo [Gardeik,1981].

3.6.2 CICLO DE QUEIMA

A definição do ciclo de queima de um produto é uma tarefa complexa, uma vez que a temperatura, o tempo e a atmosfera de queima afetam as reações e a microestrutura desenvolvida no corpo cerâmico. O conhecimento e controle do ciclo se tornaram ainda mais crítico em processos de queima rápida.

O principal equipamento de queima utilizado na indústria cerâmica é o forno túnel que se caracteriza por um ciclo rápido da ordem de 30 a 45 minutos para pisos e dificilmente mais de 3 horas para porcelanas, dependendo da geometria do produto. O forno túnel se caracteriza por possuir regiões bem definidas de temperatura e atmosfera de queima, onde cada produto tem seu tempo de residência nestas zonas. Estas se dividem em 4 etapas: aquecimento, queima em atmosfera oxidante, elevada queima em atmosfera redutora, resfriamento em atmosfera neutra ou levemente oxidante. A Figura 3.26 mostra cada etapa da queima

discriminando a temperatura e a atmosfera de queima, paralelo a um *lay-out* de um forno túnel.

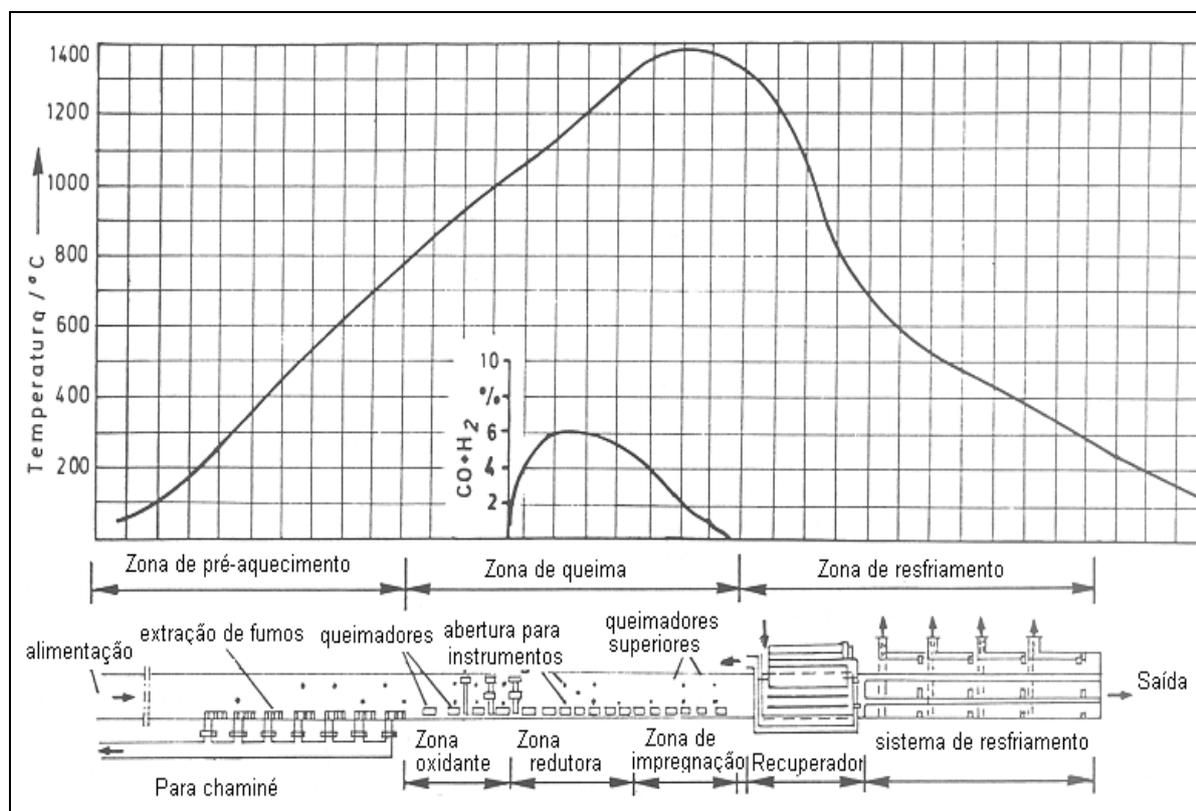


Figura 3.26: *Lay-out* de um forno túnel e a respectiva curva de queima. Fonte: Gardeik, 1980.

A atmosfera de queima durante o período de aquecimento é de menor importância, não sendo, por isso, indicada na Figura 3.26. De acordo com Boudouard (in Shüller, 1980), o monóxido de carbono em equilíbrio presente no combustível irá desintegrar-se em carbono e dióxido de carbono. O carbono se estabelecerá no corpo e deve ser completamente queimado antes da vitrificação das peças. Então, inicia-se o período de oxidação entre 900 e 1000°C, isto é, antes que os poros abertos sejam fechados pela fase líquida. Depois da queima do carbono, começa o período de maior queima, onde a porcelana é aquecida até a temperatura mais elevada, em atmosfera redutora. Após os poros serem fechados e o esmalte estar plenamente fundido, o procedimento de queima segue com uma atmosfera neutra ou levemente oxidante, dependendo da cor desejada do esmalte, já que alguns esmaltes necessitam ser queimados em condições mais oxidantes (como o esmalte marrom de isolantes) [Shuller,1981].

A atmosfera redutora é necessária para se obter a cor branca das peças, já que em condições oxidantes a pequena quantidade de ferro passa a forma trivalente, deixando as

peças mais ou menos amareladas. A forma bivalente do ferro resulta numa coloração branca. A queima em condições redutoras também impede a formação de uma segunda porosidade, a qual seria gerada pela decomposição de compostos de ferro trivalente [Shuller, 1981].

No final do período de redução, alcançando as temperaturas mais altas, o esmalte aplicado nas peças funde, selando completamente os poros da peça. A resistência já alcançada nas temperaturas mais baixas (onde ocorreram as transformações cristalinas) é suficiente para controlar as deformações na forma devido a fusão parcial. Se a redução não ocorreu plenamente, ocorre a liberação de oxigênio livre (Fe_2O_3 dissocia parcialmente em FeO e O_2 acima de 1300°C) que difunde para a superfície, mas não pode mais passar pelo esmalte, resultando em buracos na superfície. Isto se aplica também para outros processos nos quais a desgaseificação até a queima alcançar a zona de maturação (ou impregnação) não foi completa. Durante a queima no período de maturação, a atmosfera do forno deve ser neutra (sem excesso de ar), para impedir a re-oxidação [Gardeik,1981].

3.6.3 A CURVA DE GRESIFICAÇÃO

A curva de gresificação apresenta duas características tecnológicas dos corpos-de-prova: a absorção de água e a retração linear. Os corpos são queimados em diversas temperaturas e os dados plotados em um gráfico. Deste modo, utiliza-se a curva de gresificação para conhecer o intervalo de temperatura onde se alcançou a absorção de água e a retração requerida para um determinado produto.

A curva de gresificação permite avaliar as mudanças em uma formulação ou no procedimento experimental, tornando-se um acessório muito útil na determinação destas, pois a única maneira de se identificar as propriedades de um material é queimando-o. Do mesmo modo, diferentes ciclos de queima vão proporcionar valores de absorção de água e retração distintos.

A Figura 3.27 exemplifica a mudança que ocorre nas propriedades de uma peça de mesma massa, porém submetida a diferentes ciclos de queima, onde a temperatura final alcançada era igual, mas em diferentes taxas de aquecimento. Como se pode notar, a densificação obtida pelo ciclo 1 é bem inferior ao ciclo 2.

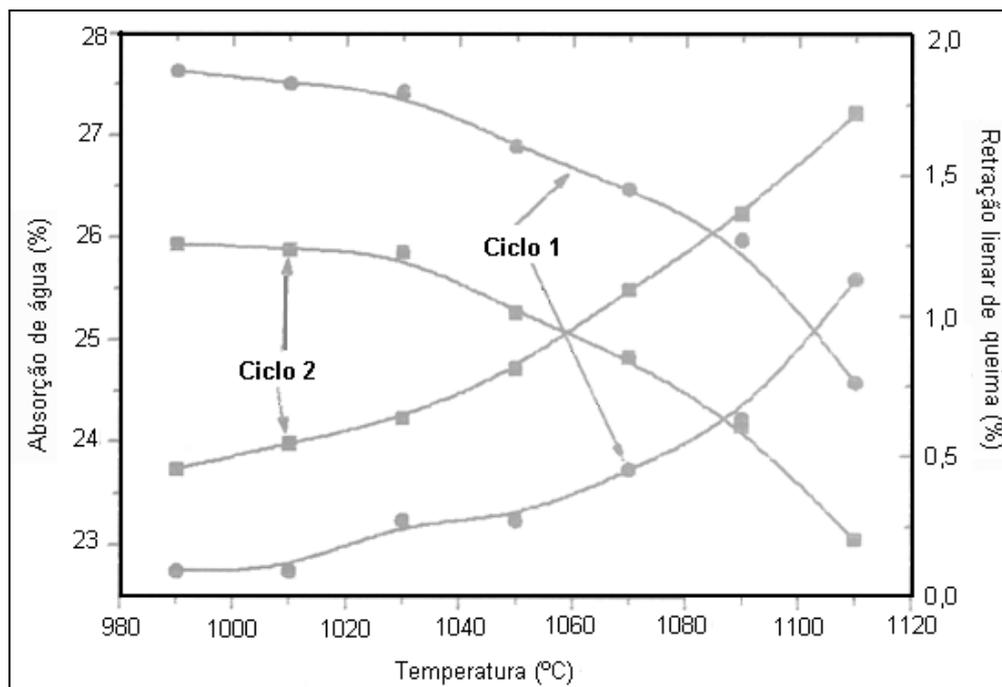


Figura 3.27: Curvas de gresificação de compactos de uma massa de azulejo, submetida a dois ciclos de queima diferentes. Fonte: Melchiades (1997).

3.6.4 ALTERAÇÕES DEVIDO À QUEIMA EM CERÂMICAS TRIAXIAIS

Cerâmicos triaxiais tradicionais consistem de argila (caulim), feldspato e quartzo. O termo triaxial refere-se justamente da composição dos três minerais referidos. A argila queimada forma a matriz branca do produto final e devido a sua origem geológica ela é composta de partículas muito finas; mas, retrai muito se for usada como único componente. Por isto é introduzido um *filler* como o quartzo para restringir a retração, porém, em contrapartida, é um material de elevada refratariedade. Do mesmo modo, a argila é muito refratária, assim, adiciona-se um fundente para baixar a temperatura de queima, como o feldspato.

Em temperaturas abaixo de 1000°C, cada matéria-prima sofre suas transformações em um sistema mais ou menos independente dos outros materiais presentes na amostra. Com o incremento de temperatura, reações químicas complexas e mudanças estruturais ocorrem nas matérias-primas. Estas alterações podem ser resumidas em um diagrama esquemático, como da Figura 3.28.

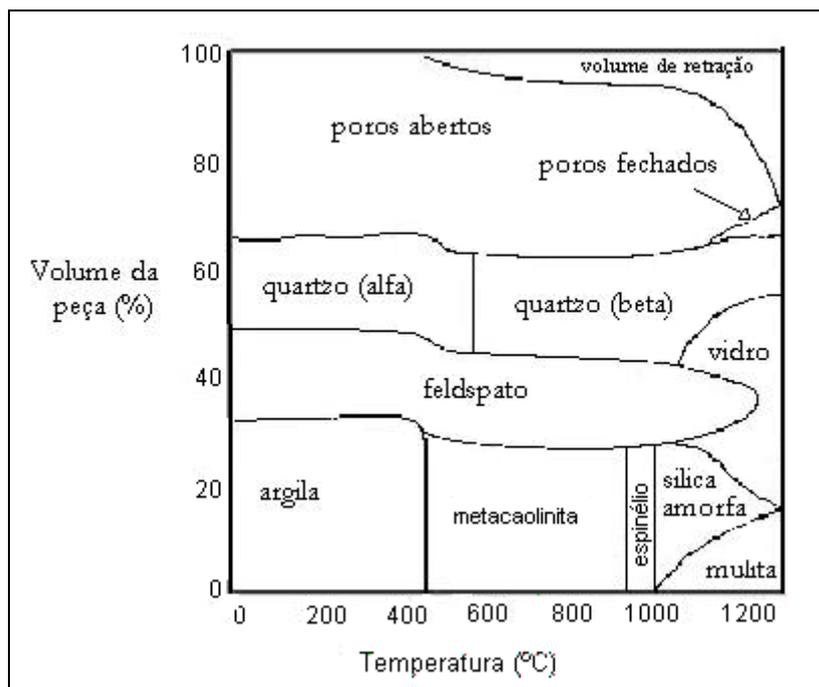


Figura 3.28: Reações de queima em cerâmicos triaxiais tradicionais relacionados com o volume ocupado pelas matérias-primas na peça. Fonte: Alfred, 2000.

Considerando-se a Figura 3.28, pode-se destacar alguns aspectos:

- Em base de volume, os constituintes de uma peça a temperatura ambiente são:
 - A. Argila: cerca de 35%
 - B. Feldspato: cerca de 15%
 - C. Quartzo: cerca de 20%
 - D. Porosidade aberta: cerca de 30%
- À medida que a temperatura aumenta, da temperatura ambiente até cerca de 550°C, a caolinita transforma-se em metacaolinita (ocorre a desidroxilação). Uma pequena redução de volume ocorre devido ao colapso da estrutura cristalina da caolinita com a perda de água.
- A 573°C, o quartzo- α muda para quartzo- β , no aquecimento.
- A 980°C, a metacaolinita transforma-se na chamada fase espinélio.
- Em algum ponto acima de 1000°C, o feldspato funde, a porosidade começa a desaparecer e a sílica liberada na transformação da metacaolinita a espinélio começa a formar vidro.
- O vidro preenche a porosidade e o produto retrai.
- A partir de 1050°C, a mulita se forma do espinélio da argila e continua a crescer (a partir da fase fundida), com o aumento de temperatura.
- Enquanto o feldspato funde, vai se formando um vidro rico em alcalinos (Na_2O , K_2O ; a composição do vidro vai depender do teor de sódio/potássio no feldspato empregado).

Este vidro, enquanto líquido, ataca o quartzo e incorpora a sílica (amorfa) liberada do espinélio, durante a formação da mulita mesmo dentro de maior teor de vidro.

- A porosidade continua a decrescer, porém, alguns poros fechados são formados pelo aprisionamento de gás pelo fluxo viscoso.
- A retração da peça evolui até a queima completar-se.
- Em base de volume, os constituintes da peça cerâmica após a queima são:

A. Mulita: cerca de 25%

B. Vidro: cerca de 55%

C. Quartzo: cerca de 15%

D. Porosidade fechada: cerca de 5%

Cabe salientar que os percentuais referem-se a 100% como o volume da peça queimada, estando, portanto, em uma base diferente do percentual das matérias-primas. Esses teores podem variar bastante dependendo do ciclo de queima e das características das matérias-primas utilizadas na formulação.

3.6.5 AS REAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS NO PROCESSO DE QUEIMA

As reações químicas durante o processo de queima dependerão do tipo e proporção das matérias-primas e do ciclo de queima. Num sistema triaxial as matérias-primas inicialmente sofrem as suas respectivas transformações cristalinas e em temperaturas mais elevadas, estas novas fases vão reagir, formando a composição no produto final.

Na temperatura de aproximadamente 550°C, ocorre a primeira transformação importante que é a desidroxilação da caolinita formando a metacaolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Acredita-se que esta reação seja de primeira ordem, cuja taxa de desidroxilação é proporcional à área superficial do caulim. A reação é ilustrada a seguir:



Esta reação é facilmente observável em uma análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TGA). É um processo endotérmico onde ocorre a reorganização do alumínio de coordenação octaédrica na caolinita para o alumínio de coordenação tetraédrica na metacaolinita.

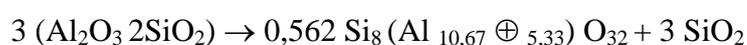
A 573°C ocorre a inversão do quartzo alfa para beta. Durante o aquecimento, a elevada flexibilidade do empacotamento de partícula não acarreta nenhuma consequência.

Forma-se sanidina (mistura de feldspatos alcalinos) entre 700 e 1000°C. Esta temperatura vai depender da razão Na/K do feldspato.

A metacaolinita se transforma em espinélio, liberando a sílica amorfa entre 950 e 1000°C, conforme a reação a seguir:



ou



Onde \oplus , representa uma vacância. A alumina- γ e o espinélio alumino-silicato são os produtos da reação. A sílica produzida é amorfa. Não há ainda um consenso na literatura para a estrutura exata da fase espinélio.

A sílica amorfa originada da decomposição da metacaolinita é altamente reativa e provavelmente assiste na formação de um eutético a 990°C, conforme Shüller [em Carty, 1998]. A sugestão de Lundin que esta sílica se transformaria em cristobalita a 1050°C, não é provável, uma vez que as cerâmicas modernas não apresentam cristobalita em sua estrutura.

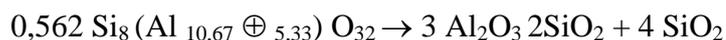
O eutético da sílica com o feldspato potássico ocorre a 990°C, enquanto para o feldspato sódico a 1050°C, de acordo com o diagrama de fases Na_2O ou $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. A temperatura mais baixa do feldspato potássico é benéfica à queima de porcelanas. A presença de albita no feldspato potássico pode reduzir a temperatura em 60°C. À medida que a temperatura cresce, a porosidade pode ser reduzida via sinterização em fase viscosa [Carty, 1998].

Para Shüler (1980) a formação da primeira fase líquida dá-se teoricamente a 985°C, que é o ponto eutético encontrado no diagrama do quartzo com o feldspato potássico. A sílica eliminada da decomposição do caulim é que primeiro reage com o feldspato, enquanto que o quartzo é gradualmente dissolvido pela fase vítrea. Porém, a taxa de reação (ou de dissolução) só é significativa em temperaturas mais elevadas. A formação de fase líquida praticamente se encerra com a fundição completa do feldspato potássico, na temperatura de fusão do mineral a 1150°C. Já o feldspato sódico apresenta o eutético com a sílica a 1065°C, mas a fusão da albita pura é um pouco mais baixa, a cerca de 1118°C.

Carty and Senapati (1998) descrevem que a 1075°C ocorre a formação da mulita advinda do espinélio uma vez que este é uma fase instável. A reação química que descreve a conversão à mulita é mostrada a seguir:



ou



A formação de mulita ocorre também a aproximadamente 1200°C, segundo Shüller. Há uma distinção entre a mulita conforme a origem e temperatura de formação, denominando-se mulita primária e secundária. Enquanto a primária vem da transformação do espinélio, a secundária é formada pela reação entre o feldspato fundido e as partículas remanescentes de argila (*relicts*). A viscosidade mais alta na fase vítrea da argila do que no feldspato (o qual é mais fluido devido ao alto teor de álcalis) favorece o crescimento dos cristais de mulita da argila para o feldspato. Devido à diferença do ambiente formado, já que o feldspato fundido apresenta menor teor de alumínio que a argila, a mulita secundária é mais pobre em alumínio ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), enquanto a mulita primária é mais rica em alumínio ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). A primária apresenta forma de escama na microestrutura, enquanto a secundária forma de agulhas (essa diferenciação de mulita primária e secundária também é referida na literatura apenas como diferença de tamanho, mas como apresentam diferentes composições químicas, devem ser consideradas como compostos, separadamente). A diferença de composição química inclui a presença de outros íons uma vez que a primária vem do metacaolim, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, e a secundária do feldspato, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. Os cristais de mulita primária são pequenos ($<0,5\mu\text{m}$), enquanto os de mulita secundária são finos e aciculares ($>1\mu\text{m}$ comprimento). Pode-se, portanto, facilmente distinguir um cristal do outro pelo tamanho e composição química (Iqbal, 2000).

A 1200°C, o líquido proveniente da fusão começa a ficar saturado com a dissolução de quartzo e da sílica, a transformação de quartzo a cristobalita inicia a partir desta temperatura.

Acima de 1200°C, os cristais de mulita crescem como cristais prismáticos dentro dos grãos restantes de feldspato (também referidos na literatura como *relicts* - relictos).

À medida que o corpo começa a esfriar, a deformação piropiástica e a relaxação dentro da fase vítrea previnem o desenvolvimento de tensão residual até que a temperatura de

transição vítrea seja alcançada. Passando desta temperatura, a tensão residual surge devido às diferenças de contração térmica entre a fase vítrea e as fases cristalinas (como mulita e quartzo e em alguns casos, alumina e cristobalita).

A passagem na temperatura de inversão do quartzo (573°C) resulta em um volume de contração da partícula de quartzo de 2%, que pode causar suficiente deformação capaz de originar trincas na fase vítrea e na partícula de quartzo. A severidade das trincas é ditada pelo tamanho de partícula e a taxa de resfriamento.

A inversão da cristobalita beta a alfa entre 225°C e 250°C é similar a inversão do quartzo, mas produz uma variação volumétrica de aproximadamente 5%. Entretanto, a maior barreira de energia de ativação faz com que esta transformação seja menos severa do que a do quartzo [Carty, 1998].

3.6.6 FASES FORMADAS NA QUEIMA

A primeira transformação cristalina que ocorre no aquecimento é a formação da caolinita a metacaolinita a aproximadamente 500-550°C, como já citado anteriormente. Inicialmente, pensava-se tratar da formação de uma estrutura amorfa, até que o trabalho de Brindley e Nakahira propôs uma estrutura cristalina. Várias modificações foram proposta ao modelo de Brindley e Nakahira, de modo que a estrutura da metacaolinita ainda seja controversa, principalmente, quanto à coordenação do alumínio, a dimensão do parâmetro “c” e a quantidade de grupos hidroxila nas camadas Al-O [Carty, 1998].

A estrutura do espinélio formada da decomposição da metacaolinita a 980°C, também é motivo de controvérsia. Alguns autores referem a esta fase como o espinélio formado por alumínio e silício, outros como a fase alumina- γ , e outros ainda concordam que é alumina- γ , mas com a presença de sílica.

As incertezas na identificação e na estrutura do espinélio também trouxeram dificuldades na compreensão do processo de formação da mulita, principalmente até a publicação do trabalho de Lundin (1964, em Carty, 1998). Segundo este autor, a formação de mulita é controlada pelo gradiente de concentração e taxa de difusão dos álcalis nos corpos cerâmicos. O autor Comer (1961, em Carty, 1998) havia enfatizado que a mulita se orienta preferencialmente nas partículas remanescentes da caolinita. Lundin propôs que as partículas remanescentes da argila servem como sementes para a cristalização de agulhas de mulita formada no feldspato remanescente.

Como visto, a mulita originada a partir das partículas remanescentes de argila é chamada de primária, formada em temperaturas mais baixas e é um produto dos minerais da argila. Quando os álcalis difundem no feldspato em temperaturas mais elevadas, ocorre a nucleação e o crescimento de mulita secundária. A mulita primária tem a forma escamosa, enquanto a secundária tem a forma de agulhas. Acredita-se que a secundária é formada da recristalização e dissolução dos alumino-silicatos no líquido.

Johnson e Pask (1982, em Carty, 1998) afirmaram que impurezas como Fe_2O_3 e TiO_2 afetam a cinética e a morfologia da mulita.

Pask e Tomsia (1991, em Carty, 1998) postularam que a taxa de aquecimento é crucial. Baixas taxas levam a formação de espinélio em temperaturas baixas, o qual reage com a sílica por mecanismo de nucleação-difusão, formando a mulita ortorrômbica. Taxas altas formam a mulita tetragonal, com o alumínio em coordenação de 6, em temperaturas tão baixas quanto 980°C . A mulita tetragonal converte-se a mulita ortorrômbica em temperaturas mais altas. Entretanto, mais estudos ainda são necessários para confirmar a cinética, morfologia e estrutura cristalina em porcelanas.

Existe outra fonte de mulita quando o quartzo é substituído por alumina, de modo que a mulita pode se formar em volta dos grãos de alumina.

Lundin conclui em seus experimentos que quando há excesso de quartzo este pode se converter a cristobalita quando a taxa de transição é maior que a taxa de dissolução do quartzo. A transformação de quartzo para cristobalita é uma reação no estado sólido começando na superfície do grão de quartzo. Segundo Schneider, pode ser acelerada pela elevada densidade de defeitos na estrutura cristalina e pequenas partículas. Também é possível que a cristobalita se forme da devitrificação da fase vidro quando esta está saturada de sílica. Entretanto, em processos mais modernos de produção de porcelanas, onde as temperaturas são mais baixas e com menores tempos de queima, a probabilidade de formar cristobalita é bem menor [Carty,1998].

No trabalho experimental de Iqbal e Lee (2000), foi utilizada batelada de 30% de quartzo, 55% de caulim e 15% nefelina-sienito (onde o mineral predominante é o microclínio e aproximadamente 10% de nefelina). A análise da evolução das fases durante a queima é mostrada na Tabela 3.17.

Tabela 3.17: Fases de uma porcelana queimada em várias temperaturas e mantida na temperatura máxima por 3 horas. Fonte: Iqbal e Lee (2000).

Temperatura (°C)	Fases presentes
Crua	α -quartzo, caolinita, microclínio e nefelina
600	α -quartzo, nefelina, microclínio
700	α -quartzo, nefelina, microclínio, sanidina
800	α -quartzo, nefelina, microclínio, sanidina
900	α -quartzo, nefelina, microclínio, sanidina
1000	α -quartzo, nefelina, microclínio
1100	α -quartzo, nefelina, microclínio, mulita e vidro
1200	α -quartzo, mulita e vidro
1300	α -quartzo, mulita e vidro
1400	α -quartzo, mulita e vidro
1500	α -quartzo, mulita, cristobalita e vidro

Como pode-se observar nos dados da Tabela 3.17, a caolinita desaparece a 600°C, a sanidina permanece até 900°C, o microclínio e a nefelina são dissolvidos acima de 1100°C e a partir de 1200°C, as fases presentes são somente a mulita, α -quartzo e vidro. Acima de 1400°C, aparece a cristobalita. A análise do espectograma da difração de raios-X revela que o pico do quartzo começa a diminuir a partir de 1200°C devido a dissolução parcial do mesmo. A mulita aparece a 1100°C, chegando ao máximo em 1500°C.

O trabalho de Iqbal e Lee (2000) faz uma diferenciação da mulita em três tipos que se desenvolvem conforme a região da amostra. A mulita tipo I (equivalente a primária) apresenta composição química diferente das do tipo II e III. A análise semiquantitativa por EDS revela uma diferença na razão $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$. Para a mulita tipo I, a razão é de 83:19 a 89:11, enquanto para tipo II e III é de 71:29 a 75:25. A 1500°C toda mulita apresenta praticamente a mesma constituição, cerca de 87-90% em peso de Al_2O_3 e de 13-10% de SiO_2 , independente do tamanho e da origem. Os três tipos de mulita ainda se distinguem pela morfologia.

A fase vítrea presente na matriz mostra uma significativa variação de composição em diferentes regiões da amostra. Por exemplo, o teor de K_2O no vidro varia de 0 a 9% nas partículas remanescentes de argila, enquanto que nas partículas remanescentes de feldspatos, varia de 0 a 13% (Iqbal, 2000).

A Figura 3.29 apresenta a evolução das fases durante a queima de uma forma bastante didática. Em princípio, o feldspato funde a 1100°C, mas na zona de contato entre os cristais de feldspato e as partículas remanescentes de argila e com a sílica liberada (após a decomposição do caulim) pode haver a formação de líquido a 985°C via o eutético $9,5\text{K}_2\text{O}$. $10,9\text{Al}_2\text{O}_3$. $79,8\text{SiO}_2$ (percentuais em peso). Este líquido penetra nas partículas remanescentes

de argila, favorecendo a formação de mulita (tipos I e II). Paralelamente, a mulita primária (tipo I) se forma nos aglomerados de partículas de argila pura. A sanidina é metaestável: se forma a 700°C e se dissolve a 900°C. A argila e o feldspato contêm pequenas quantidades de óxidos tais como Na₂O, CaO, MgO, TiO₂ e Fe₂O₃, os quais vão influenciar no comportamento da cristalização, na temperatura de vitrificação do corpo e na viscosidade do vidro. Até 1250°C, o quartzo é considerado insolúvel. A dissolução depende do diâmetro de partícula: se a partícula é menor que 20µm, dissolve-se completamente a 1350°C. Na temperatura acima de 1200°C, a porcelana consiste de mulita, quartzo e vidro, enquanto a 1400°C é praticamente formada apenas de mulita e vidro.

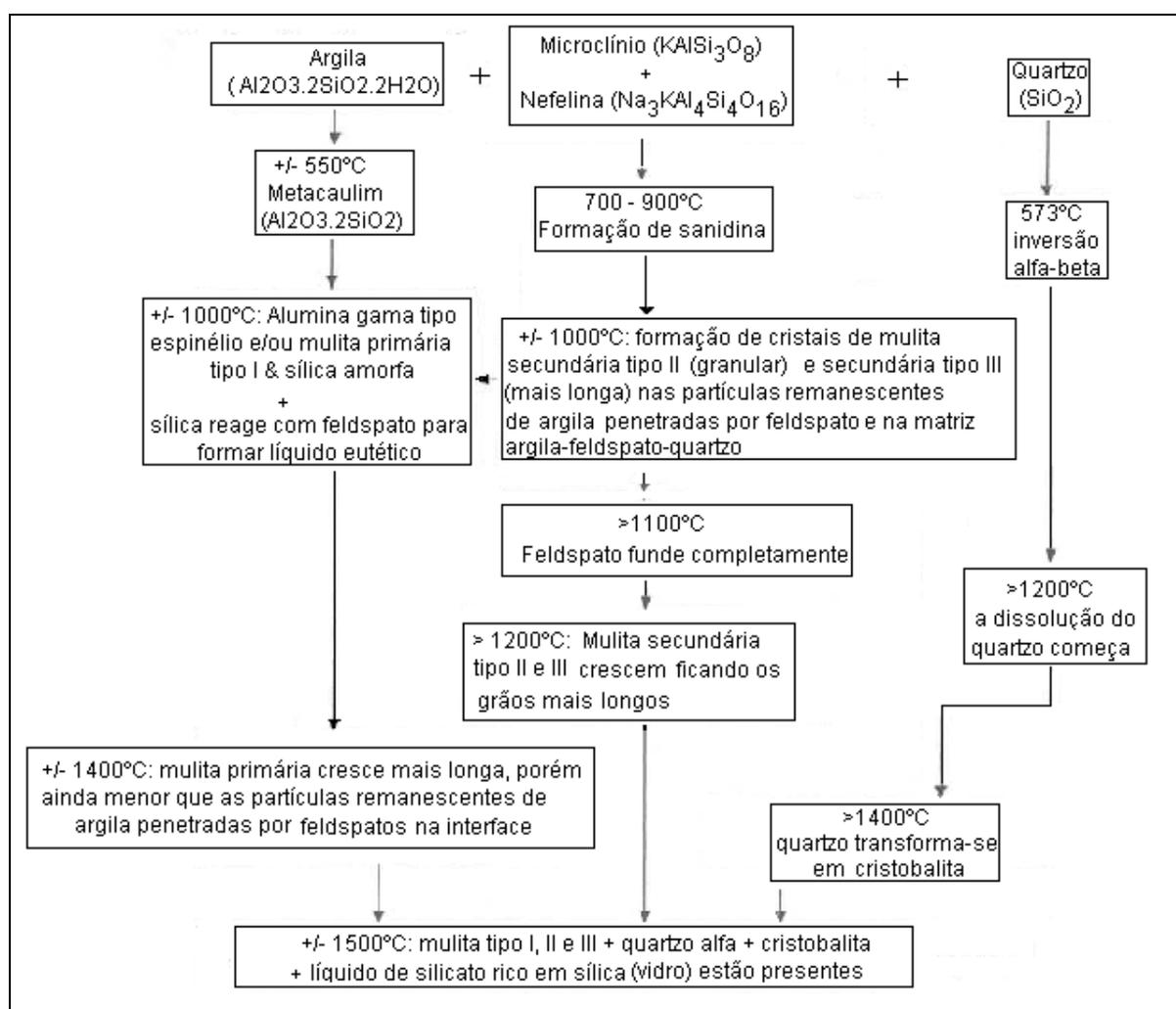


Figura 29: Diagrama de evolução das fases durante a queima de porcelanas triaxiais. Fonte: Iqbal e Lee (2000).

3.6.7 MICROESTRUTURA

O termo microestrutura, segundo van Vlack, é utilizado para descrever as características estruturais encontradas nos materiais poligranulares (policristalinos ou polifásicos). As microestruturas podem ser caracterizadas pelo tipo, proporção e composição das fases presentes, e pela forma, tamanho, distribuição e orientação dos grãos.

No estudo dos materiais cerâmicos a análise da microestrutura é empregada para explicar diferentes propriedades e, conseqüentemente, diferentes aplicações para os materiais. Muitas vezes, uma amostra de um material de mesma composição química pode apresentar uma resistência à fratura bem superior à outra, mesmo que ambas tenham passado por semelhante processamento. Este fato bastante comum na análise dos materiais, quase sempre encontra explicação ao estudar-se a microestrutura, observando-se, por exemplo, o tamanho de grão, quantidade de fase vítrea, forma do poro, etc.

Um grão pode ser considerado como sendo um cristal individual interno ao material. Outros pesquisadores consideram também o grão como sendo uma partícula separável, não sendo necessariamente um monocristal, como é o caso de uma partícula de chamota, que contém muitos cristais pequenos. O tamanho de grão é função da granulometria das matérias-primas e do tratamento térmico. A força motriz do crescimento do grão é a diminuição da energia de interface. Os grãos de granulometria mais grosseira apresentam menor área interfacial e, portanto, menor energia livre superficial. Durante o tratamento térmico, os grãos pequenos são mais facilmente dissolvidos pela fase líquida e/ou são absorvidos pelos grãos maiores. Na ausência de poros, o crescimento de grão se verifica pela transferência de átomos através do contorno de grão. Nos materiais cerâmicos porosos, o mecanismo de crescimento é mais complexo. Os átomos precisam mover-se dos grãos pequenos para os grandes por migração superficial ou por difusão no estado sólido. Estes mecanismos são lentos na ausência de uma fase líquida. Frequentemente, os poros retardam o crescimento de grão.

No grão eudral ou idiomórfico, a forma externa é controlada pela sua estrutura interna, e alguns ângulos e faces planares são observados. Os grãos anedrais não apresentam regularidade externa, a não ser a imposta por seus vizinhos. O termo sub-eudral é aplicado para grãos que possuem o formato eudral parcialmente destruído, devido a uma tensão superficial, ou parcialmente dissolvido. A microestrutura pode revelar as alterações de um sólido, como, por exemplo, o coríndon sendo transformado em mulita na reação com um vidro silicoso. Inicialmente, o coríndon apresenta a forma de um grão eudral, que depois

desaparece parcialmente, dando lugar aos “elos” de mulita que se formam ao redor dos grãos de coríndon.

As propriedades dos materiais cerâmicos são influenciadas pelas quantidades relativas de fases. Por exemplo, a presença de uma fase de elevada expansão linear, distribuída uniformemente dentro do material, aumentará a expansão deste como um todo.

Microestrutura de porcelanas

A microestrutura de porcelanas caracteriza-se pela presença de fases cristalinas, onde se podem distinguir os contornos das partículas mais refratárias, envolvidas por uma matriz vítrea que atua como um cimento ligando todas partículas. Não raro, nota-se também a presença de poros e bolhas de gás aprisionadas na fase vítrea. Essa microestrutura vai ser fortemente influenciada pela temperatura de queima, pelo diâmetro de partícula e pela natureza das matérias-primas, desde sua composição química, por exemplo, o teor de óxidos alcalinos em um feldspato, até a origem geológica das mesmas.

A Figura 3.30 mostra a microestrutura de uma amostra de caulim puro, sinterizada a 1300°C, onde se nota somente a presença de mulita na forma de escamas.

A Figura 3.31 mostra que em temperaturas mais altas, dá-se o crescimento de grão, de maneira que a mulita em forma de escamas passe para um formato similar a agulhas. Conforme se pode apreciar na fotomicrografia “c”, correspondente a temperatura de 1600°C, estas agulhas estão bem mais alongadas do que na temperatura de 1400°C, comprovando o crescimento de grão.

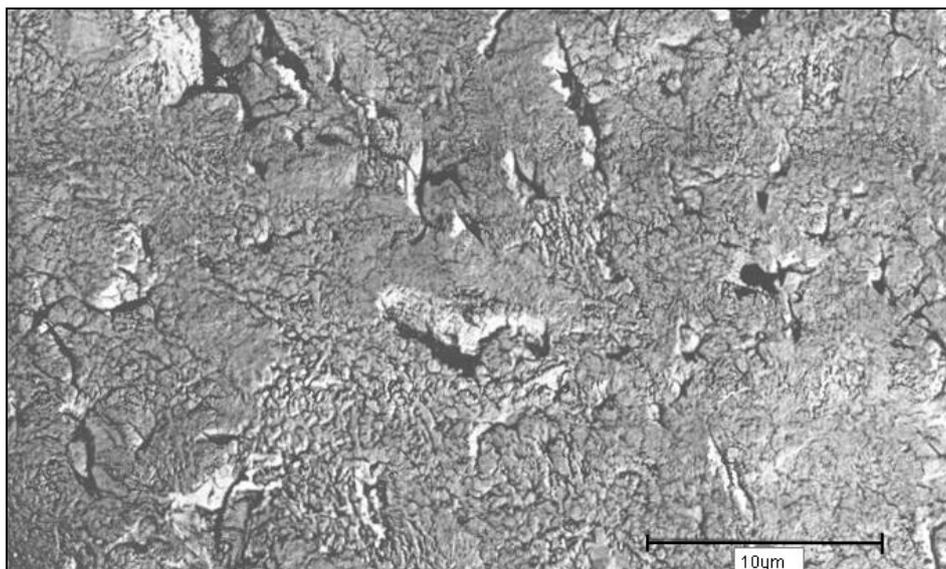


Figura 3.30: Amostra de caulim puro queimado a 1300°C. Somente mulita na forma de escamas está presente. SEM. Fonte: Shüller, 1963.

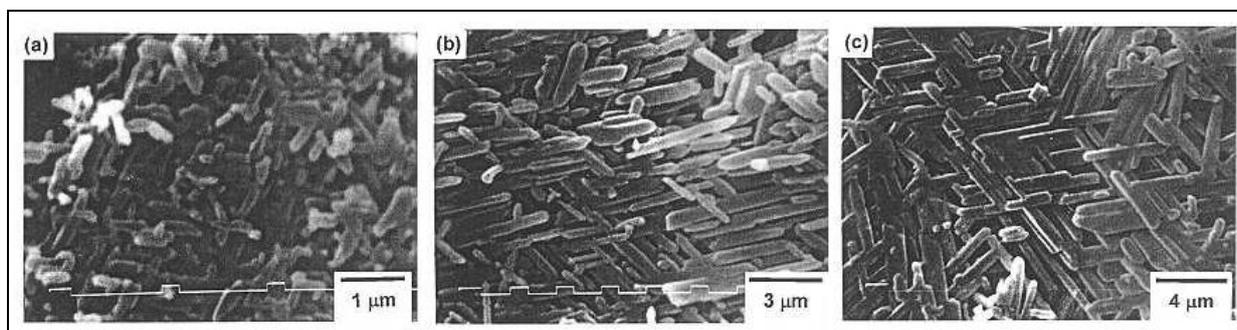


Figura 3.31: Morfologia dos grão de mulita. (a) 1400°C; (b) 1500°C e (c) 1600°C. SEM. Fonte: Chen, 2000.

A mulita na forma de escama e de agulhas é encontrada na microestrutura de uma porcelana, como pode ser observado na Figura 3.32. Por originar-se do caulim, a mulita na forma de escama é denominada primária. A mulita que cristaliza a partir do feldspato fundido apresenta a forma de agulhas, facilmente identificável na Figura 3.32, é denominada secundária. Portanto, a mulita a partir do caulim puro só apresenta a forma de agulhas a temperaturas mais altas, com o crescimento de grão, enquanto em uma porcelana pode-se encontrá-la em temperaturas mais baixas, auxiliadas pela presença do feldspato fundido.

Conforme o estudo de Chen (2000), a mulita pode ser formada em temperaturas tão baixas como 1100°C. A presença de grande quantidade de uma fase líquida favorece a exposição de faces cristalográficas de baixa energia. Assim, agulhas que apresentam faces de baixa energia são formadas. As agulhas de mulita tendem a se acomodar no plano que é perpendicular à direção de prensagem. O estudo de Chen não relata a presença de mulita na forma de escamas.

Ainda na Figura 3.32, nota-se as partículas de quartzo, envolvidas por um anel de dissolução do mesmo, tratando-se de um vidro de alta concentração de sílica.

O trabalho de Shüller (1963) salienta ainda a influência da temperatura de queima e do tamanho de partícula do quartzo sobre a microestrutura. A queima a 1280°C apresenta mulita na forma de agulhas na microestrutura, enquanto que a 1400°C a maior parte da mulita secundária é dissolvida. Quando se utiliza quartzo de granulometria grosseira, encontra-se presente a mulita secundária, mas ao utilizar quartzo de partículas mais finas, o autor observou novamente que a mulita secundária é dissolvida.

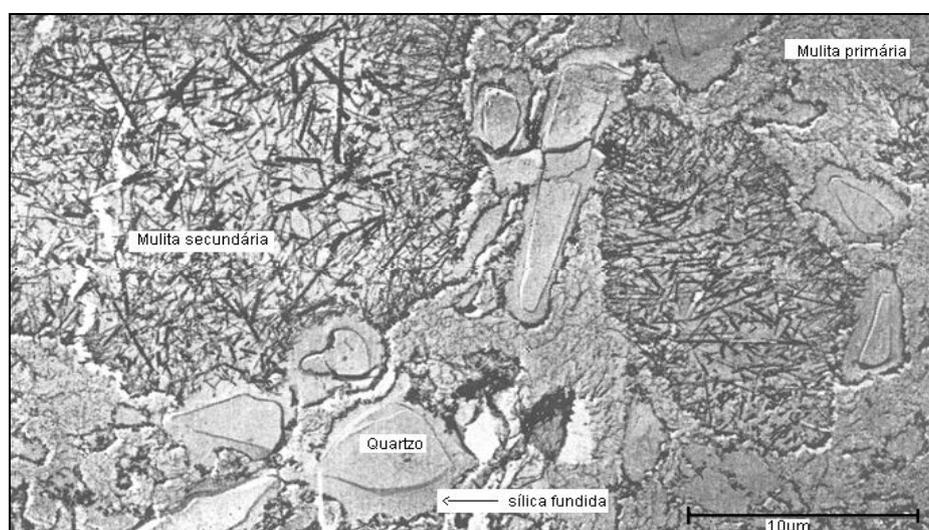


Figura 3.32: Microestrutura de uma porcelana. Pode-se distinguir a mulita (na forma de agulhas e na forma de escamas), grãos de quartzo envolvidos por uma fase vítrea. A amostra foi atacada com HF. SEM. Fonte: Shüller, 1963.

Iqbal e Lee (1999) mostram um esquema bastante didático da microestrutura de porcelanas triaxiais, apresentado na Figura 3.33, onde se observam a mulita primária, a mulita secundária, a fase vítrea (vidro), poros, e o quartzo. A presença de trinca em um grão de quartzo é explicada pela transformação polimórfica no resfriamento.

Na Figura 3.34, salienta-se outro aspecto importante característico da microestrutura de porcelanas: a presença de porosidade em volta das partículas de quartzo, devido à relaxação de tensão entre os grãos de quartzo e a fase vítrea. Isto ocorre pela diferença de expansão térmica do cristal de quartzo (coeficiente de expansão linear de $23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e do vidro (coeficiente de expansão linear de $3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) no intervalo de temperatura entre 20 e 750°C. A trinca em um grão de quartzo está diretamente relacionada com o tamanho do grão. Assim, grãos maiores que 30µm têm a tendência de fraturar [Iqbal,1999].

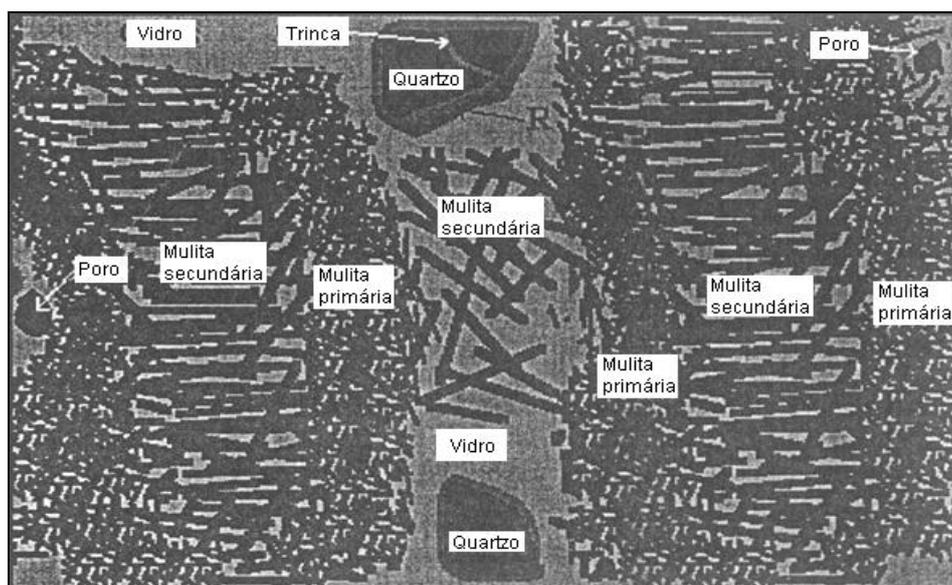


Figura 3.33: Representação esquemática de uma porcelana triaxial. Fonte: Iqbal, 1999.

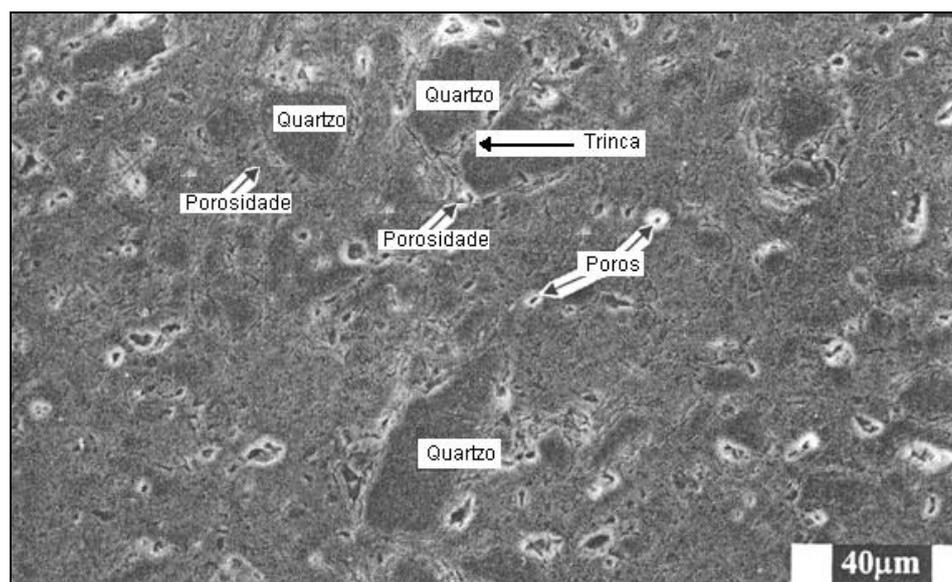


Figura 3.34: Porosidade em volta dos grãos de quartzo. SEI. Amostra atacada com HF. Iqbal, 1999.

A presença de bolhas na microestrutura explica a diminuição da densidade de peças queimadas a temperaturas mais altas. As bolhas são formadas nas regiões do feldspato que contêm os grupos OH^- e nitrogênio, mas elas ficam retidas nas regiões das partículas remanescentes de argila e não na região do vidro derivado do feldspato. Isto sugere que elas se formam na região de menor viscosidade (feldspato fundido), nos estágios iniciais da sobrequeima. Contudo, em temperaturas mais altas ($>1400^\circ\text{C}$), a viscosidade reduzida facilita o escape destes gases que acabam ficando retidos na argila remanescente mais viscosa (região de relictos da argila e argila fundida), como pode ser notado na Figura 3.35.

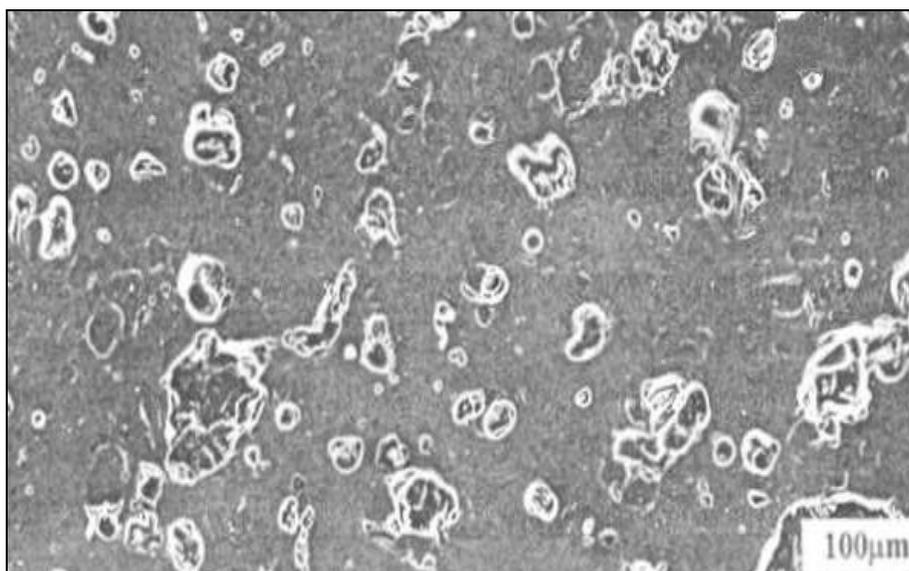


Figura 3.35: Bolhas de gás aprisionadas no líquido formado da argila remanescente, em uma porcelana. Temperatura de queima $> 1400^\circ\text{C}$. SEI. Amostra sem ataque ácido. Fonte: Iqbal e Lee (2000).

A Figura 3.34 mostra uma amostra atacada por HF, sendo removida, portanto, a camada superior de fase vítrea, podendo-se visualizar melhor as partículas e fases cristalinas, enquanto a Figura 3.35, representa uma amostra sem ataque, onde se observa a fase vítrea com bolhas de gás aprisionadas. Então, a preparação da amostra irá determinar o que se pode observar em termos de microestrutura.

Na Figura 3.36, tem-se outra peculiaridade da microestrutura de porcelanas. O excessivo fraturamento de uma partícula de quartzo indica a possível transformação deste em cristobalita. Nota-se também a presença de mulita de forma bastante alongada ($>10\mu\text{m}$) em um vidro de silicato de potássio [Iqbal, 2000].

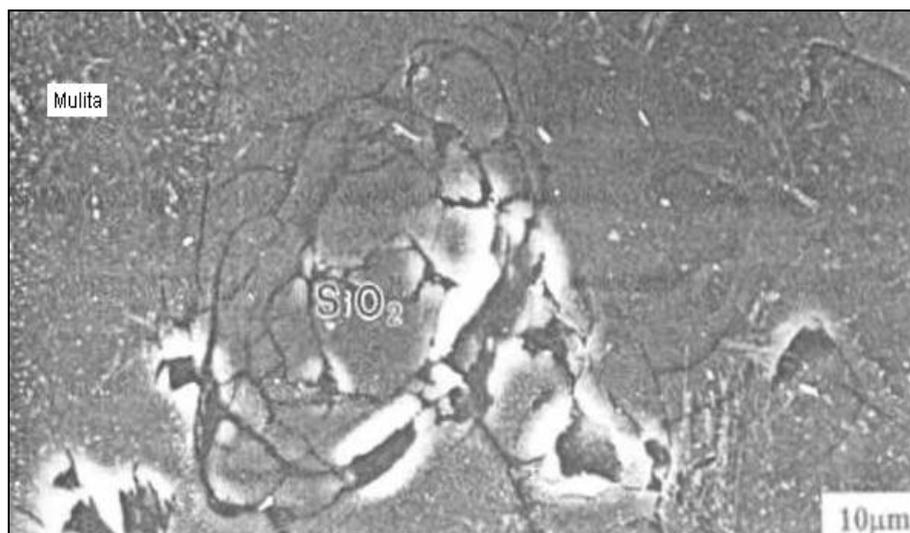


Figura 3.36: Grão de quartzo mostrando fratura intensa, sugerindo transformação parcial em cristobalita. Temperatura de 1500°C. SEI. Fonte: Iqbal e Lee (2000).

A evolução da microestrutura com a temperatura de queima é apresentada no diagrama esquemático da Figura 3.37. Na temperatura de 600°C, encontra-se partículas de quartzo, feldspato e da argila remanescente (já transformada em metacaulim), dispersos ao longo da amostra, de modo que se observa misturas de argila e feldspato, aglomerados de argila contendo feldspatos, e aglomerados de partículas de argila pura, no que se pode chamar de microrregiões. A 1000°C, já começa a aparecer a primeira fase líquida proveniente da fusão do feldspato. Em 1100°C, nota-se uma quantidade significativa de líquido, uma microrregião de partículas remanescentes de argilas (relictos de argila), uma outra região onde estas partículas foram penetradas pelo feldspato e uma região correspondente a matriz de argila-feldspato-quartzo. Com o aumento de temperatura, chegando a 1300°C, as partículas de quartzo apresentam um anel de dissolução em sua volta e nota-se a presença de mulita, a qual o autor classificou em três tipos, conforme a região: mulita primária tipo I, na argila remanescente pura; mulita secundária tipo II, nas partículas de argila remanescente penetradas por feldspato, e mulita secundária tipo II e III, na matriz de argila-feldspato-quartzo. Em 1500°C, a amostra apresenta os grãos de mulita bastante longos, a presença de quartzo parcialmente transformado em cristobalita e bolhas de gás aprisionadas na fase vítrea [Iqbal, 2000].

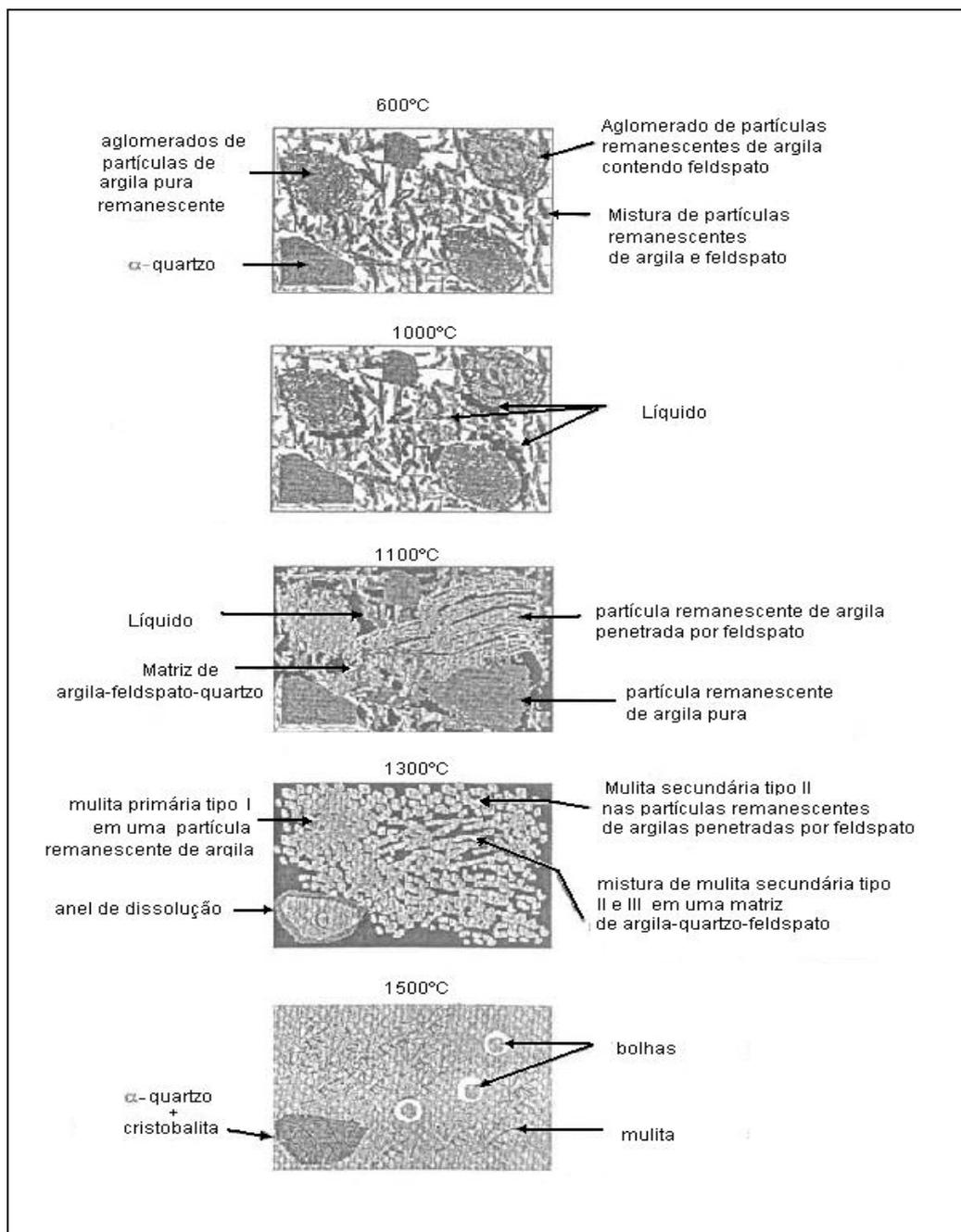


Figura 3.37: Desenho esquemático representando a microestrutura de uma porcelana triaxial evoluindo conforme a temperatura de queima. Fonte: Iqbal e Lee, 2000.

As Figuras 3.38 e 3.39 mostram as micrografias de uma mesma amostra, onde as diferentes microrregiões apresentam as mulitas de diferente classificação, conforme proposto por Iqbal e Lee.

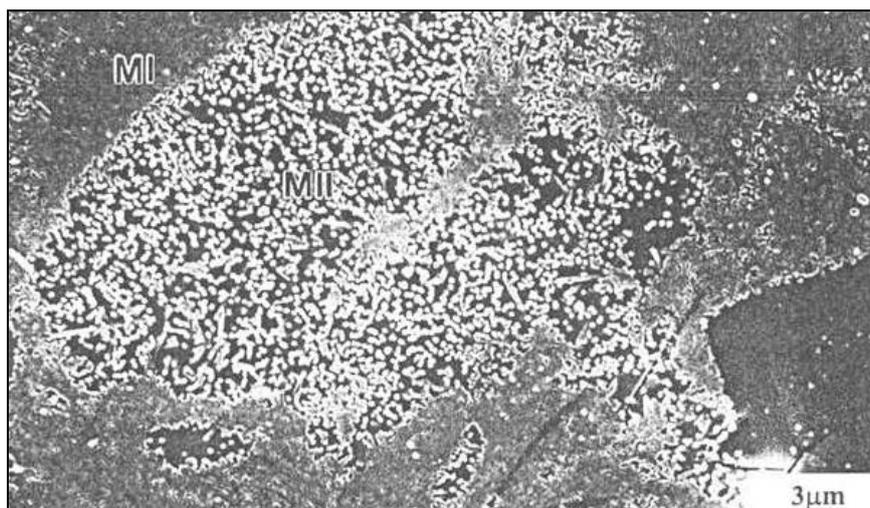


Figura 3.38: Mulita escamosa tipo I e mulita granular tipo II. Temperatura de queima 1300°C. SEI. Fonte: Iqbal e Lee, 2000.

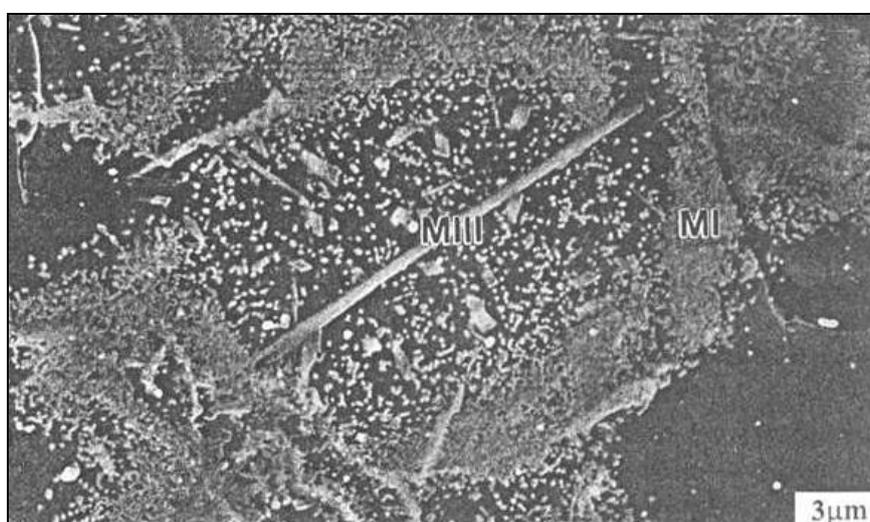


Figura 3.39: Mulita bastante longa (>20μm) Tipo III. SEI. Fonte: Iqbal e Lee, 2000.

Portanto, conforme o sugerido no trabalho de Iqbal e Lee (2000), tem-se três tipos de mulita. A mulita primária tipo I, que precipita a partir das partículas remanescentes de argila a aproximadamente 1000°C, e aumenta de tamanho com a elevação de temperatura. A mulita secundária tipo II granular, formada nas partículas de argila remanescente atacada pelo feldspato. A mulita secundária alongada tipo II e tipo III, formada na matriz vítrea, onde há a mistura de argila e feldspato.

O tamanho de grão de mulita aumenta da região da argila pura para a região da matriz, local que ocorre a mistura de argila e feldspato, porque neste, o maior teor de álcalis fornecido pela fusão do feldspato deixa o líquido mais fluido, facilitando o transporte de massa e aumentando o crescimento do cristal. Acima de 1400°C, o quartzo- α transforma-se parcialmente em cristobalita. Em geral, em temperaturas menores que 1300°C, o vidro

próximo ao quartzo- α é praticamente de sílica pura, e na matriz vítrea, o teor de K_2O e Al_2O_3 varia por toda microestrutura, indicando uma heterogeneidade no corpo cerâmico.

O estudo de Kobayashi (1992) afirma que em temperaturas elevadas acontece uma menor concentração de poros perto da superfície do que no interior da peça, analisando-se a microestrutura em um corte transversal em uma amostra, como mostra a Figura 3.40. A formação de uma densa camada próxima à superfície leva a um abrupto aumento da resistência mecânica em temperaturas superiores a $1200^\circ C$, conforme os experimentos de Kobayashi. Este autor apresenta ainda o efeito da temperatura sobre a microestrutura de porcelanas, como pode ser visto nas micrografias da Figura 3.41, fazendo ainda uma analogia com a resistência mecânica.

Como se pode observar na Figura 3.41, até $1175^\circ C$, os poros continuam interconectados, o que explica a baixa resistência mecânica. Em $1200^\circ C$, os poros tornam-se isolados, levando a uma forte redução da porosidade e conseqüente aumento de resistência que chega ao máximo. Os poros não mudam muito em $1225^\circ C$, mas a resistência é reduzida devido à diminuição do teor de quartzo, com a extensão da queima. O aumento da temperatura reduz a quantidade de poros, mas, em contrapartida, aumenta o tamanho destes, provavelmente pela liberação de O_2 e expansão de ar nos poros, fenômeno que fica mais acentuado, com o acréscimo da temperatura.

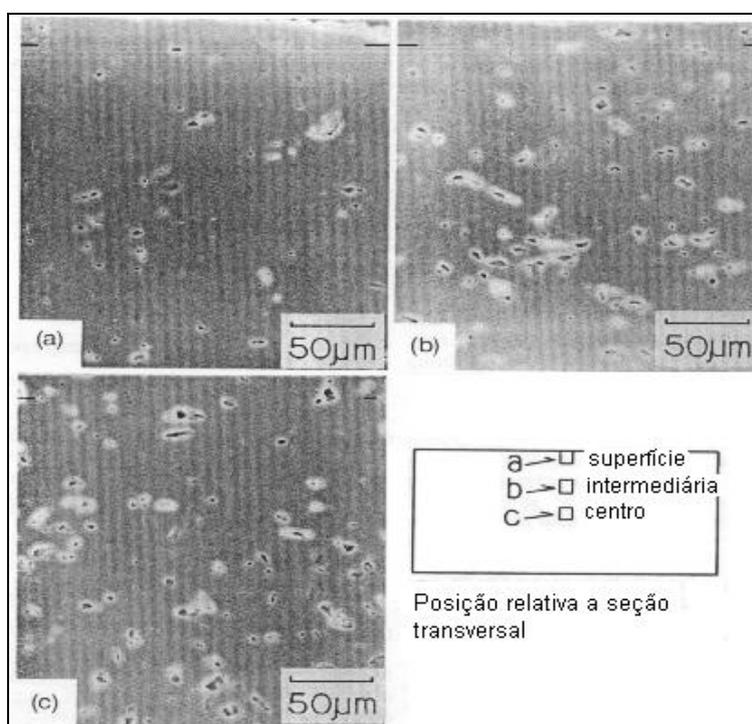


Figura 3.40. SEM micrografias da seção transversal de uma porcelana queimada $1275^\circ C$.
Fonte: Kobayashi, 1992.

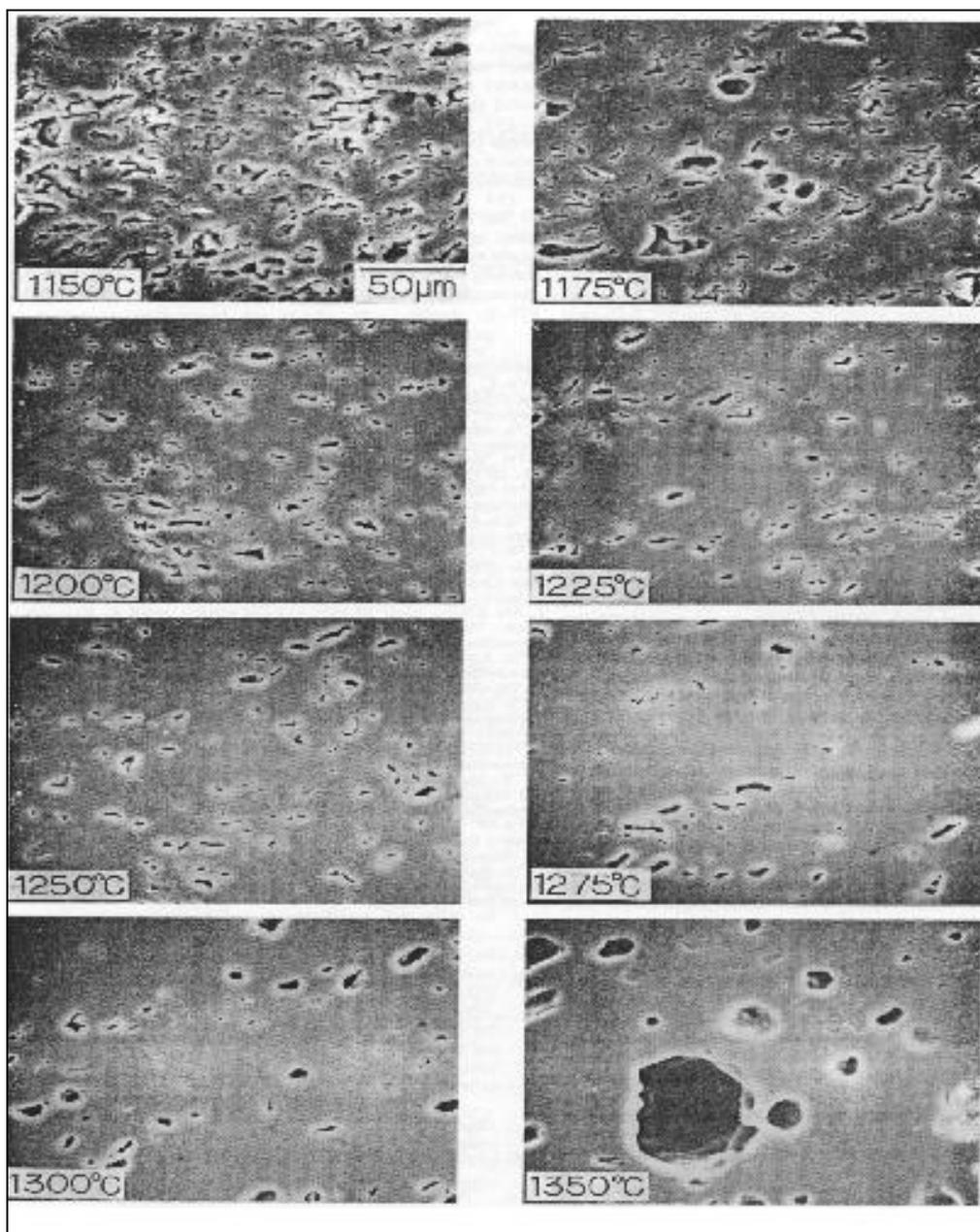


Figura 3.41. SEM micrografias mostrando as mudanças na microestrutura com a elevação de temperatura. Fonte: Kobayashi, 1992.

A Figura 3.42 apresenta uma amostra de porcelana polida mas sem a retirada da fase vítrea (por ataque químico), onde pode ser visto claramente o trincamento do vidro em volta de uma partícula de quartzo de tamanho maior que $30\mu\text{m}$ [Carty, 1998]. Este fenômeno de trincamento do vidro não pode ser visto em amostras atacadas por ácido, na preparação das mesmas para análise em microscópio eletrônico de varredura. Portanto, na análise de microestrutura, a retirada da fase vítrea por ataque ácido facilita a observação das fases presentes, mas impede a constatação de fenômenos como o demonstrado na Figura 3.42. Deve-se enfatizar, portanto, a importância da análise das amostras com e sem ataque ácido, já que a preparação das amostras determina o que pode ser visualizado na microestrutura.

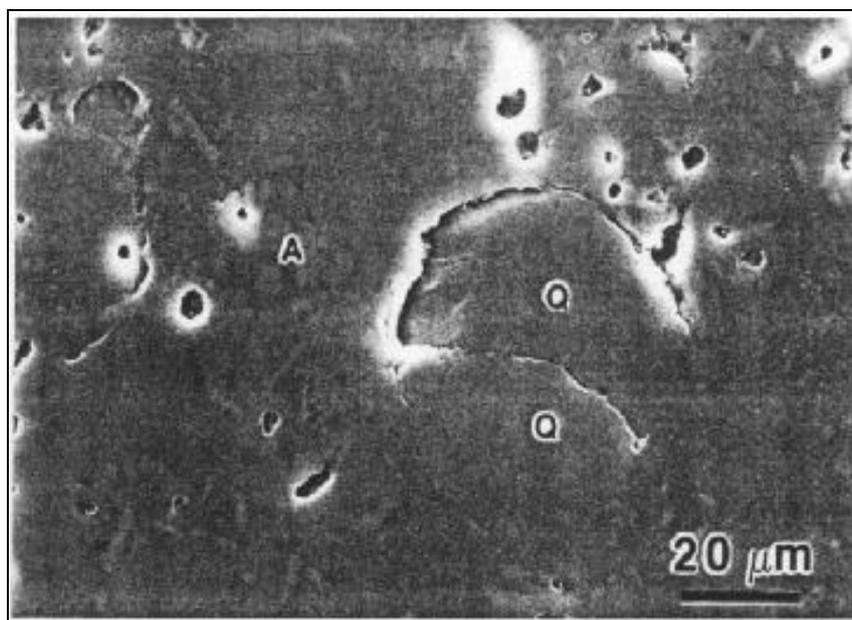


Figura 3.42: Amostra de porcelana mostra a trinca em volta de uma grão de quartzo (Q). Grãos de alumina (A) também são vistos. SEM. Sem ataque ácido. Fonte: Carty, 1998.

Para a análise da morfologia das fases, utiliza-se o microscópio eletrônico por transmissão (TEM – *transmission electron microscopy*) que permite a identificação das fases cristalinas com maior precisão. O emprego do TEM permite a visualização do contorno de grão de quartzo (Figura 3.43), onde claramente se observa uma trinca periférica ao redor do quartzo. Com aumento de magnificação, é possível se notar uma camada de vidro e pequenos cristais de mulita. Não é possível identificar grãos fraturados no quartzo de menor granulometria, apresentado na Figura 3.44, onde também foi realizada a análise química do vidro em volta do quartzo por dispersão de energia de raios - X - EDX (*energy-dispersive X-ray*), comprovando a existência de alto teor de silício, de potássio e alumínio [Ohya, 1999].

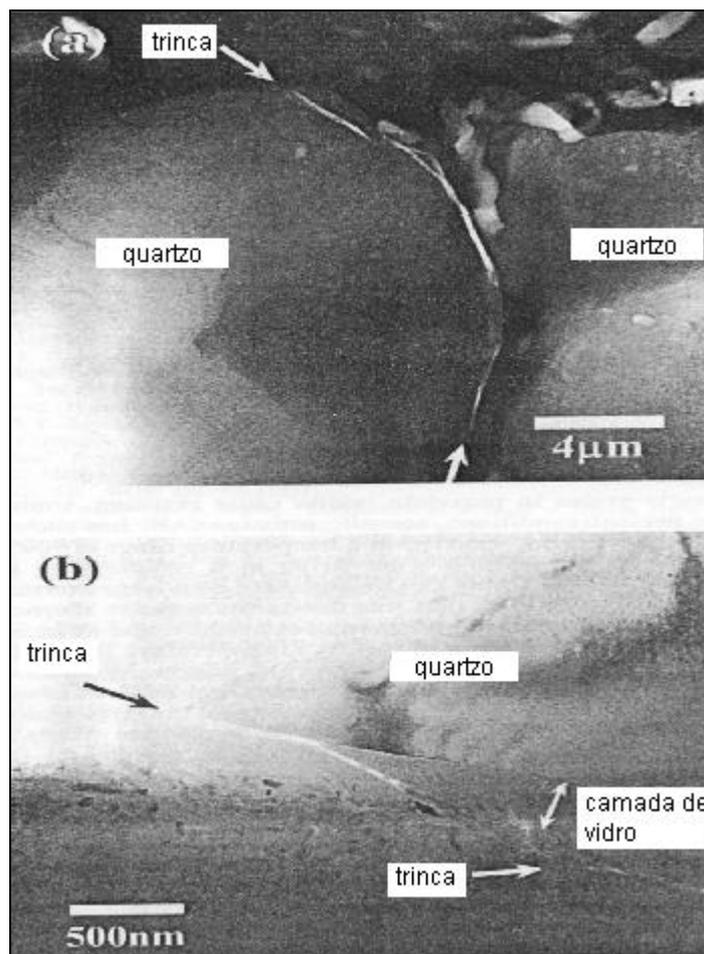


Figura 3.43: Trinca periférica ao redor do grão de quartzo. TEM. Fonte: Ohya, 1999.

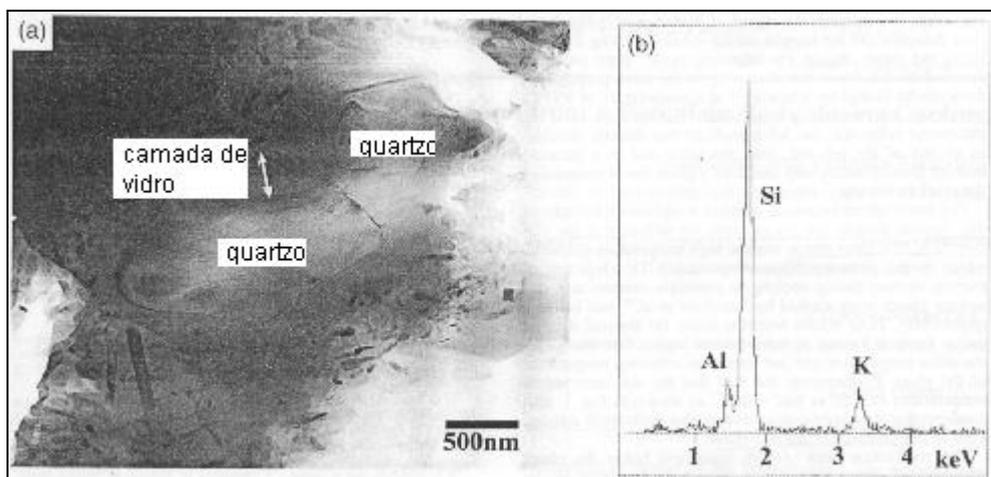


Figura 3.44: (a) Grãos menores sem fratura periférica. (b) Composição da camada de vidro em volta do grão de quartzo via EDX. Fonte: Ohya, 1999.

3.7 RESISTÊNCIA MECÂNICA

3.7.1 RESISTÊNCIA MECÂNICA DE MATERIAIS FRÁGEIS

A teoria da resistência mecânica de materiais frágeis começou a ser compreendida a partir do início do século passado, quando os pesquisadores desenvolveram uma série de conceitos que são fundamentais para compreensão dos fenômenos que regem a resistência de materiais de elevado módulo de elasticidade.

Inglis, em 1913, demonstrou que um defeito existente no interior de um material diminuía a resistência mecânica prevista. Assim, a fratura do material era esperada quando a tensão na ponta do defeito excedia sua resistência mecânica teórica.

A tensão na ponta do defeito varia com o raio de curvatura do defeito segundo a equação 3.1:

$$\sigma_{\text{máx.}} = 2\sigma (c/\rho)^{1/2} \quad (\text{equação 3.1})$$

onde:

$\sigma_{\text{máx.}}$: Tensão máxima de ruptura

σ : Tensão

c : Metade do tamanho da trinca

ρ : Raio de curvatura na ponta do defeito

Portanto, quanto maior o raio, menor a tensão máxima de ruptura, necessária para romper o material.

Em 1920, Griffith postulou que os materiais continham no seu interior uma população de microdefeitos, que estes microdefeitos estavam aleatoriamente distribuídos no material e que eles atuavam como concentradores de tensão. Um material frágil apresenta uma população de trincas finas, ou microdefeitos, que produzem uma concentração de tensões em regiões localizadas, suficientemente grandes para atingir o valor teórico da resistência coesiva, mesmo sob a ação de uma tensão nominal bem inferior ao valor da tensão teórica. Se uma das trincas expandir-se para uma fratura frágil, produzirá um aumento da área superficial das faces da trinca, precisando, deste modo, uma energia superior à força coesiva dos átomos. Isto significa que ela requer um aumento da energia superficial para continuar expandindo. A origem do aumento desta energia superficial está na energia elástica de deformação que é liberada quando a trinca se propaga.

O critério de Griffith estabelece que: "uma trinca se propagará quando a diminuição da energia elástica de deformação for pelo menos igual a energia necessária para criar a nova superfície da trinca". Por este critério, pode-se determinar o valor mínimo da tensão de tração que causará a propagação de uma trinca de um certo tamanho, como uma fratura frágil [Madruga,1999].

A equação básica da resistência mecânica foi deduzida a partir do critério de Griffith e é descrita pela equação 3.2:

$$\sigma_c = \frac{1}{Y} \left[\frac{2\gamma_i E}{c} \right]^{1/2} \quad (\text{equação 3.2})$$

onde: σ_c : Tensão crítica do material;
 Y: Fator de forma;
 E: Módulo de elasticidade do material;
 γ_i : Energia específica de fratura, necessária para começá-la, e
 c: Tamanho do defeito.

Os principais aspectos e fundamentos da Mecânica da Fratura Elástica Linear (LEFM - *linear elastic fracture mechanics*), da qual se deduziu a equação 3.2, foram consolidados a partir de 1940, baseados na teoria de Griffith, e podem ser resumidos nos seguintes tópicos:

- Todo material contém muitos microdefeitos.
- Os microdefeitos são concentradores de tensão.
- A tensão cresce ao se aproximar das pontas dos defeitos (como para Griffith estes são circulares, pode-se dizer que isto ocorre ao diminuir-se o raio de trinca).
- Se o material é frágil, sua tensão não pode ser aliviada por deformação plástica; logo, $\sigma > \sigma_c$ e o corpo quebra repentinamente, já que o raio de curvatura continua o mesmo após cada propagação.
- A concentração de tensão devido à presença do defeito pode alcançar a tensão teórica necessária para romper as ligações químicas da rede atômica.
- Estas quebram seqüencialmente (não precisam quebrar simultaneamente) de maneira que a trinca se propaga pelo material.

A partir dos estudos de Griffith, constata-se que há duas energias envolvidas no processo de fratura: a energia elástica acumulada (U_E) e a energia necessária para se criar uma nova superfície de fratura (U_S). A energia total do sistema trinca e amostra é dada pela equação 3.3:

$$U(c) = -U_E + U_S = -\frac{\pi c^2 \sigma_L^2}{E} + 4c\gamma \quad (\text{equação 3.3})$$

Onde:

- U_E : Energia elástica
- U_S : Energia de superfície
- E : Módulo de elasticidade
- σ_L : Tensão uniformemente aplicada
- γ : Energia de superfície específica
- c : Metade do comprimento da trinca

Assim, baseado na equação 3.3, é possível deduzir que a energia total do sistema trinca e amostra diminui quadraticamente com o tamanho da trinca devido à U_E (quanto mais a trinca cresce, maior a liberação de energia elástica), e aumenta linearmente devido à U_S (quanto mais a trinca cresce, maior será o consumo de energia de fratura). O resultado final será uma parábola que cresce no início devido à predominância do termo linear, passará por um máximo, e cairá com a predominância do termo quadrático [Hübner, 2001].

A trinca é capaz de propagar quando, com a extensão virtual do comprimento da trinca, a liberação de energia elástica excede o consumo da energia de superfície, $\delta U / \delta c \leq 0$. Calculando a primeira derivada da equação 3.3 em relação a c e estabelecendo-se igual a zero, tem-se:

$$\sigma_f = \left(\frac{2E\gamma}{\pi c} \right)^{1/2} \quad (\text{equação 3.4})$$

onde:

- σ_f : Tensão de fratura
- γ : Energia de superfície
- E : Módulo de elasticidade.

A equação 3.4 já dá um valor bem próximo do real, com parâmetros igualmente próximos ao resultado final da equação 3.2.

Em 1952, Irwin estudou o campo de tensão na proximidade da ponta do defeito, considerando que em materiais frágeis o defeito é agudo. Baseado na teoria elástica linear, ele mostrou que a tensão varia com a distância r e o ângulo θ , em coordenadas polares. Mostrou também que o incremento da tensão de trabalho pode causar propagação instável do defeito, de acordo com a proposta de Griffith. Ele introduziu o conceito de *fator crítico de intensidade de tensão* - K_c . Esta propagação pode dar-se de acordo com o modo de abertura do defeito, que para os materiais cerâmicos ocorre preferencialmente pelo modo I (tensão de tração), portanto, K_{IC} . Este parâmetro pode ser deduzido, rearranjando-se a equação 3.4 na forma a seguir:

$$\boxed{\pi^{1/2} \sigma_f c^{1/2} = (2E\gamma)^{1/2}} \quad (\text{equação 3.5})$$

Observando-se a equação 3.5, tem-se que os parâmetros do lado direito do sinal de igualdade não dependem do tamanho de defeito, de modo que E e γ sejam constantes para um dado material. Conseqüentemente, o lado esquerdo da igualdade tem que ser uma constante. Então, pela mecânica da fratura, tem-se a equação 3.6:

$$\boxed{K_{IC} = Y \sigma_c (c)^{1/2}} \quad (\text{equação 3.6})$$

Onde,

K_{IC} : Tenacidade à fratura

Y : Fator de forma ou calibração da tensão da LEFM

σ_c : Tensão crítica

c : Tamanho de defeito

A diferença entre um material e outro poderá ser aferida pelo fator de intensidade de tensões - K , que serve como fator de escala para definir a magnitude do campo de tensões na ponta do defeito. Numa situação crítica, K é chamado de K_c , descrito na literatura como um parâmetro do material denominado de tenacidade à fratura. Para os cerâmicos, K_c é usualmente chamado de K_{IC} onde o defeito fica sob tensão de tração. O significado do parâmetro K não é apenas a tensão de fratura, mas sim o produto da tensão de fratura e o defeito controlador da resistência mecânica do material. Assim, quando um material é

carregado (tensão de tração), ele sofre a ação do produto $\sigma \times c^{1/2}$, resultante da concentração de tensão em consequência da presença dos defeitos [Madruga, 1999].

O fator Y é uma função de forma que descreve a relação entre as dimensões do corpo-de-prova e a forma de aplicação da tensão, generalizando o valor obtido do ensaio, em lugar de $\pi^{1/2}$. Para o ensaio de tração a quatro pontos, calculado para diversas geometrias, Y é dado por:

$$Y = 1,99 - 2,47 \frac{c}{w} + 12,97 \left(\frac{c}{w}\right)^2 - 23,17 \left(\frac{c}{w}\right)^3 + 24,8 \left(\frac{c}{w}\right)^4 \quad (\text{equação 3.7})$$

Onde,

Y: Fator de forma ou calibração da tensão da LEFM
w: altura do corpo de prova (direção de propagação da trinca)
c: Tamanho de defeito

Das equações 3.5 e 3.6, chega-se a uma importante relação, dada por:

$$K_{IC} = (2E\gamma)^{1/2} \quad (\text{equação 3.8})$$

Assim, da equação 3.8, obtém-se a energia de fratura necessária para iniciar a fratura (γ_I). Para um material idealmente frágil, a energia para iniciar a trinca e a energia necessária (ou trabalho mecânico) para fraturar o corpo e criar duas novas superfícies (γ_{Wof} – *work of fracture*) são iguais a energia específica de superfície γ_S , que pode ser calculada, portanto, pela equação 3.8.

Entretanto, diversos processos contribuem para o consumo de energia durante a propagação de uma trinca. Destacam-se a rugosidade da superfície (aumenta o percurso de trincamento), a ramificação da trinca, geração de calor, luz e som, deformação plástica no campo de tensão ao redor da ponta da trinca, deflexão da trinca envolta de grãos grandes ou partículas de uma segunda fase, arrancamento (*pull-out*) ou sobreposição de elementos de reforço (fibras, agulhas, placas) [Hübner, 2001].

Conforme o tipo de material cerâmico, cada fator contribui de maneira diferenciada para o aumento do consumo de energia e, conseqüentemente, aumento da resistência mecânica, de modo que a energia γ_{Wof} ou γ_I seja dada conforme a equação 3.9:

$$\gamma_I \text{ ou } \gamma_W = \gamma_S + \gamma_{\text{rugosidade}} + \gamma_{\text{ramificação}} + \gamma_{\text{plasticidade}} + \gamma_{\text{deflexão}} + \gamma_{\text{sobreposição}} \dots \quad (\text{eq. 3.9})$$

A Figura 3.45 ilustra os fenômenos de bifurcação e deflexão da trinca, que aumentam o caminho a ser percorrido pela trinca que por sua vez aumenta a energia necessária a fratura.

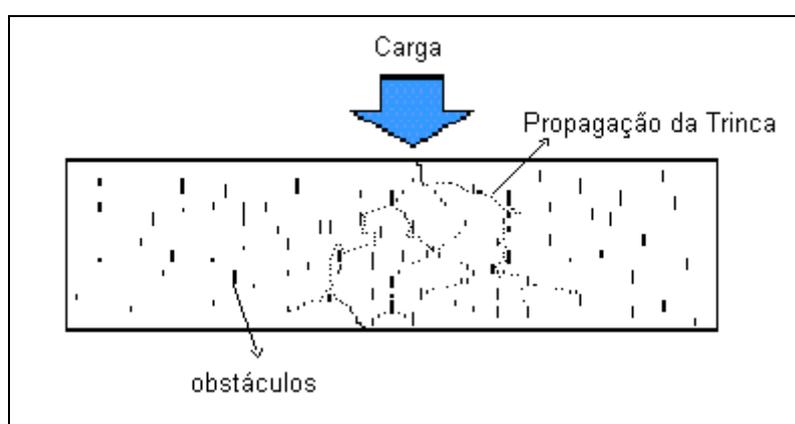


Figura 3.45: Ilustração mostrando bifurcação e deflexão da trinca. Fonte: Madruga, 1999.

A análise da equação 3.9 e da Figura 3.45 permite dizer que de um modo geral, a resistência dos materiais cerâmicos passa a ser explicada por sua microestrutura, ou pelos elementos presentes na microestrutura que ocasionam o aumento de energia necessária à fratura de um material. Assim, a presença de porosidade vai reduzir a resistência mecânica, como atestam diversos autores em pesquisas em diferentes materiais, desde de que a porosidade não seja menor que o tamanho de grão, onde este passa a controlar a resistência. O tamanho de grão pode aumentar a resistência mecânica ou diminuir a mesma. O modelo de Rice e Freiman (1981, em Hübner, 2001) explica este fenômeno: o aumento do tamanho de grão incrementa a energia de fratura porque o caminho a ser percorrido pela trinca é ampliado, até que o tamanho de grão atinja um determinado valor referido como G_s , o tamanho de grão onde a quebra espontânea ocorre devido a tensão gerada em consequência da anisotropia da expansão térmica (TEA - thermal expansion anisotropy). Neste caso, a ligação entre a trinca principal e as microtrincas vai ganhando importância, facilitando a propagação da trinca principal, reduzindo a energia de fratura específica. Outros aspectos da microestrutura serão abordados no Item 3.7.2.

Existem nos materiais cerâmicos uma série de defeitos extrínsecos, que podem atuar como controladores da resistência mecânica. São os riscos na superfície, oriundos, por exemplo, de usinagem: poros na superfície ou no contorno de grão, formados da sinterização; inclusões e trincas no contorno de grão, que podem surgir por contração térmica anisotrópica, durante o resfriamento da sinterização.

O número de defeitos não é importante no controle da resistência mecânica e sim seu tamanho e sua posição relativa ao esforço aplicado. A regra fundamental é que o defeito mais severo na região carregada provoca a falha. O conceito de mais severo inclui tamanho, inclinação, forma geométrica, disposição, etc. A Figura 3.46 apresenta uma amostra submetida a um ensaio de ruptura por flexão.

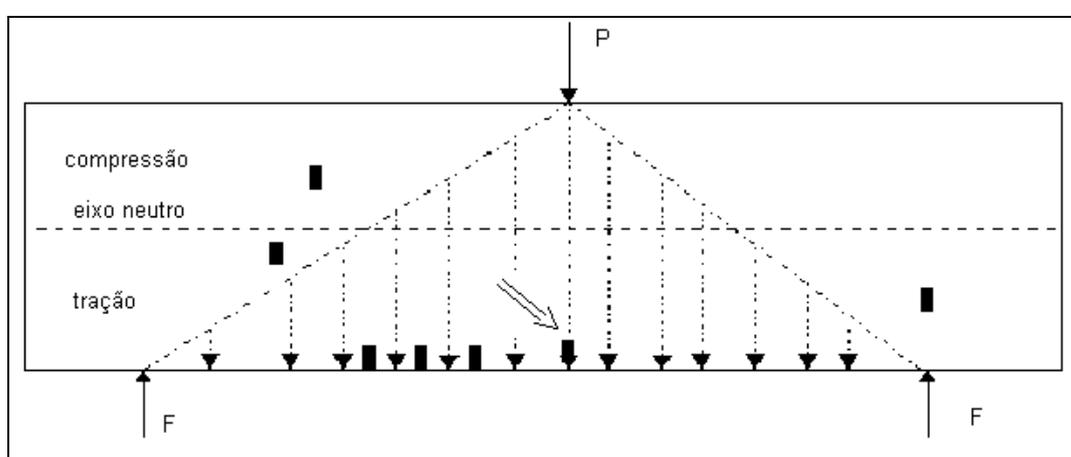


Figura 3.46: Diagrama de esforços de um ensaio de flexão pura onde são evidenciadas as posições do eixo neutro, de vários defeitos e dos esforços (setas pontilhadas). A região de carregamento é representada pela área do triângulo. O defeito mais crítico é apontado pela seta dupla. Fonte: Madruga, 1999.

Pelo que está exposto na Figura 3.46, fica evidente que o tamanho e a posição do defeito em relação ao esforço são fundamentais para o controle da resistência mecânica. Por este motivo, em 1939, Weibull estabeleceu um tratamento estatístico dos resultados observados em materiais frágeis. Ele assumiu que o risco de ruptura era proporcional a uma função de tensão aplicada ao volume do corpo e que poderia ser integrada neste volume. Se os volumes dos corpos de prova são iguais, a expressão de Weibull é dada pela equação 3.10:

$$P = 1 - \exp. (-\sigma/\sigma_0)^m \quad (\text{equação 3.10})$$

Onde:

P: probabilidade de fratura

m: módulo de Weibull

σ_0 : fator de escala

σ : Tensão de fratura

Weibull lineariza esta equação, pela aplicação de logaritmo, obtendo uma equação de reta:

$$\ln \ln 1/(1-P) = m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 \quad (\text{equação 3.11})$$

No eixo das ordenadas é plotado a probabilidade de fratura e no eixo das abcissas a tensão de serviço. Os pontos da figura são obtidos por ensaios mecânicos de flexão pura e plotados segundo ordem crescente de seus valores.

O valor do coeficiente angular m da reta obtida é um indicador da qualidade do material, em termos de resistência mecânica. Valores baixos de m indicam materiais heterogêneos, com grande dispersão de valores enquanto que valores mais altos indicam material mais homogêneo, sem grande dispersão de valores. Valores de m maiores do que 15 são considerados bons, 25 já é um valor bastante elevado para cerâmicos. Entre 15 e 10, aceitáveis e menores do que 6, baixos [Madruga,1999].

3.7.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA DE PORCELANAS

A queima de porcelanas promove uma série de reações que se realizam no corpo de prova responsáveis pela formação das fases, as quais vão determinar a resistência mecânica final das peças. Os fenômenos que ocorrem durante a queima foram extensivamente estudadas por diversos autores, em artigos como de Lundin (1959), Shüller (1967), Mattyasovszky-Zsolnay (1957) que levantaram uma série de hipóteses para explicar esta resistência mecânica. Mais recentemente, com o aprimoramento de diversas técnicas analíticas, onde se destaca a utilização do microscópio eletrônico que permite inclusive a análise química pontual, novas investigações têm sido realizadas, procurando-se elucidar o complexo sistema que envolve a formação destes materiais cerâmicos. Assim, pode-se salientar os trabalhos publicados de Jackson (1997), Kobayashi (1992), Carty (1998), Iqbal (1999, 2000), entre outros.

No trabalho de Carty, são destacadas três hipóteses para explicar a resistência mecânica das porcelanas: a influência da mulita, o reforço da matriz por compressão da fase vítrea e a

presença de partículas dispersas. Foram acrescentadas a estas hipóteses, contribuições de outros autores sobre estes temas e mais os itens: relação entre a presença de quartzo e cristobalita, efeito da porosidade e considerações globais. Este estudo é apresentado a seguir:

I) INFLUÊNCIA DA MULITA: Zoellner (1908, em Carty, 1998) postulou que a resistência mecânica só dependia do intertravamento como feltro de finas agulhas de mulita. Versões posteriores indicavam que a resistência mecânica aumentava com o aumento da quantidade de mulita (Cook, 1951; Mattyasovszky-Zsolnay, 1957, em Carty, 1998). Em temperaturas mais altas, a mulita fica mais espessa, levando a um menor número de grãos maiores de mulita que não se entrelaçam tão bem e a resistência mecânica decresce. Assim, a temperatura e quantidade certa de mulita são fundamentais para achar a resistência desejada. A mulita secundária, devido a forma acicular e ao menor diâmetro da agulha, deve aumentar mais a resistência que a primária.

Investigando por difração de raios-X, Sane e Cook (1951) concluem que as amostras de maior resistência mecânica estavam correlacionadas com a maior quantidade de mulita e de fase vítrea. Amostras queimadas em temperatura superiores mostraram um maior teor de vidro, o que não levou, no entanto, a um acréscimo na resistência mecânica. Maiores temperaturas de queima são favoráveis à formação de mulita, dependendo da granulometria das matérias-primas e da presença de fundentes fortes. Estes, juntamente com a redução de granulometria, levam a maior formação de fase vítrea e diminuição da quantidade de mulita.

Embora tenha sido mencionado por Carty, Mattyasovszky-Zsolnay (1957) deixa claro na conclusão em seu trabalho que “a resistência de porcelanas depende de sua fase vítrea, não sendo observado nenhum efeito do teor de mulita”. Este autor salienta porém a importância do tamanho de partícula do quartzo como fator predominante na resistência mecânica de porcelanas. Considerando principalmente as relações entre a expansão térmica entre matriz e partícula, o mesmo autor é defensor da teoria da pré-tensão. Mesmo que esta teoria não seja aceita de forma unânime, os resultados experimentais são inquestionáveis, de modo que as relações de tamanho de partícula e quantidade de quartzo dissolvido são de grande valia.

O trabalho de Kobayashi (1992), valendo-se de técnicas posteriores à época do estudo de Mattyasovszky-Zsolnay, registrou que para o intervalo de temperatura de 1150-1350°C, como mostra a Figura 3.47, o teor de mulita pouco varia, não podendo ser relacionado com a resistência à fratura em seus experimentos. No entanto, neste trabalho, o autor não menciona o tamanho de grão da fase. Por outro lado, assume que a influência do teor de quartzo tem uma

importância bem maior do que o teor de mulita, tendo-se, portanto, que se avaliar cuidadosamente a presença desta fase.

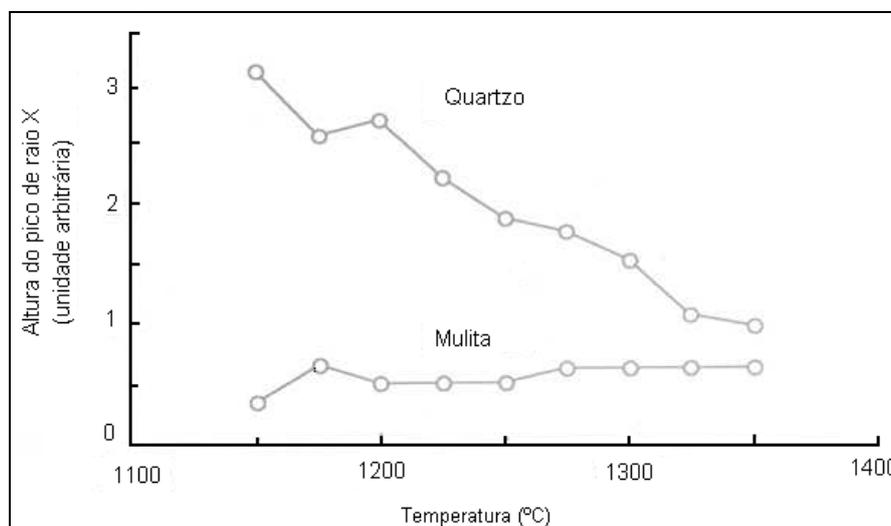


Figura 3.47: Efeito da temperatura de queima sobre o teor de constituintes cristalinos. Fonte: Kobayashi (1992).

P. Rado (1971) observou que aumentando a quantidade de fases cristalinas tem-se uma melhora nas propriedades técnicas (aumento da resistência), mas uma redução na translucidez. O aumento da dissolução de quartzo acentua a reação entre a fase líquida e a mulita, levando ao consumo desta. Como consequência, tem-se a diminuição da resistência mecânica, já que o autor considera a mulita primária a principal responsável pela resistência à fratura.

O teor de mulita pode variar bastante numa porcelana, pois a reação entre ela e a fase vítrea pode ser significativa, dependendo das condições experimentais. Os principais fatores que afetam esta reação são a temperatura, a granulometria das matérias-primas, o teor de quartzo e a composição química dos feldspatos. Estes parâmetros determinam diretamente a composição da fase líquida a qual afeta também diretamente a quantidade das fases cristalina [Shüller, 1967]. Por conseguinte, a resistência está interligada a estes parâmetros. A dissolução da mulita na fase líquida é uma consequência da dissolução do quartzo, pois o enriquecimento de sílica deixa o líquido ávido por alumina, para restaurar o equilíbrio de todo sistema [Shüller, 1981].

Khandelwal e Cook (1970, em Iqbal, 1999) comparam a resistência mecânica em dois corpos cerâmicos com quartzo e constataram que a amostra de menor teor de mulita apresentou maior resistência mecânica. Isto significa que sobretudo a microestrutura

(quantidade, tamanho, distribuição de tamanho e forma dos diversos constituintes cristalinos) é fundamental nas propriedades de porcelanas.

II) REFORÇO POR COMPRESSÃO DA MATRIZ: a diferença de dilatação térmica entre a matriz (fase vítrea) e as partículas dispersas (quartzo e alumina) ou pelas fases formadas durante a queima (como mulita e cristobalita), produz uma forte tensão compressiva sobre o vidro, o que aumenta a resistência de porcelanas. Esta teoria, também chamada de teoria da pré-tensão (*prestressed theory*), foi proposta por Dietzel (em Rado, 1971) provavelmente em analogia ao concreto pré-tensionado. Para uma partícula esférica em um meio isotrópico, a diferença de expansão térmica pode levar a tensão radial e tangencial. A tensão total, na partícula é dada pela fórmula:

$$\sigma_p = \frac{\Delta \alpha \cdot \Delta T}{\frac{1 + \nu_m}{2E_m} + \frac{1 - 2\nu_p}{E_p}}$$

(equação 3.12)

onde,

σ_p : Tensão total na partícula

$\Delta \alpha$: Diferença de dilatação térmica entre a matriz vítrea e a partícula

ΔT : Intervalo de resfriamento do sistema matriz-partícula

ν_m : Coeficiente de Poisson da matriz

ν_p : Coeficiente de Poisson da partícula

E_m : Módulo de elasticidade da matriz

E_p : Módulo de elasticidade da partícula

A natureza das trincas em porcelanas depende dos coeficientes de expansão da matriz e das partículas. Se a partícula contrai mais que a matriz, então a $\sigma_p < 0$, resulta em uma trinca na interface em volta das partículas. Isto é verdade para a partícula de quartzo em uma matriz de feldspato vítreo, como num corpo de porcelana. A tensão gerada associada com a trinca pode ser severa devido à transformação do quartzo no resfriamento. Se a matriz contrai mais que a partícula, então $\sigma_p > 0$, resulta em trincas radiais que emanam da partícula que podem facilmente se conectar, baixando a resistência mecânica. Para porcelanas, não há evidências desse fenômeno; uma vez que a matriz é vítrea, dificilmente terá maior contração que uma partícula de cristal, podendo, portanto, ser ignorado.

A relação entre o diâmetro de partícula de quartzo foi estudada por Warshaw e Seider (1967). Estes autores demonstraram que, para partículas de diâmetro de 50-150 μm , ocorre

fratura periférica no grão ou próximo a ele e fratura interconectada na matriz. Para partículas de diâmetro entre 25–50 μm , nota-se fratura periférica menos severa e raramente fratura na matriz. Para partículas de diâmetro menor que 10 μm , raramente ocorre fratura periférica e não foi encontrada fratura interconectada na matriz. A resistência máxima foi obtida para partículas de 25 μm , pois menor diâmetro leva a excessiva dissolução e conseqüente menor pré-tensão, enquanto diâmetros maiores que 25 μm levam a fraturas interconectadas na matriz, similar às radiais. Portanto, para o diâmetro de partícula 25 μm há uma mudança no ponto de inflexão na curva de resistência, conforme confirmam dados de expansão térmica e absorção de água e análise de microestrutura. Um efeito ainda observado pelos autores, é que se pode notar na microestrutura de artefatos a liberação de tensão induzida durante a preparação de amostras na moagem e polimento, podendo-se observar trincas na superfície. Warshaw e Seider ainda notam que a alumina aumenta a resistência mecânica, observando que na análise da influência do tamanho de partícula, não há uma curva com ponto de inflexão como na curva do quartzo (Figura 3.48). Carty (1998) afirma que o efeito da alumina deve seguir a hipótese de Hasselman de dispersão e não a hipótese de reforço de matriz.

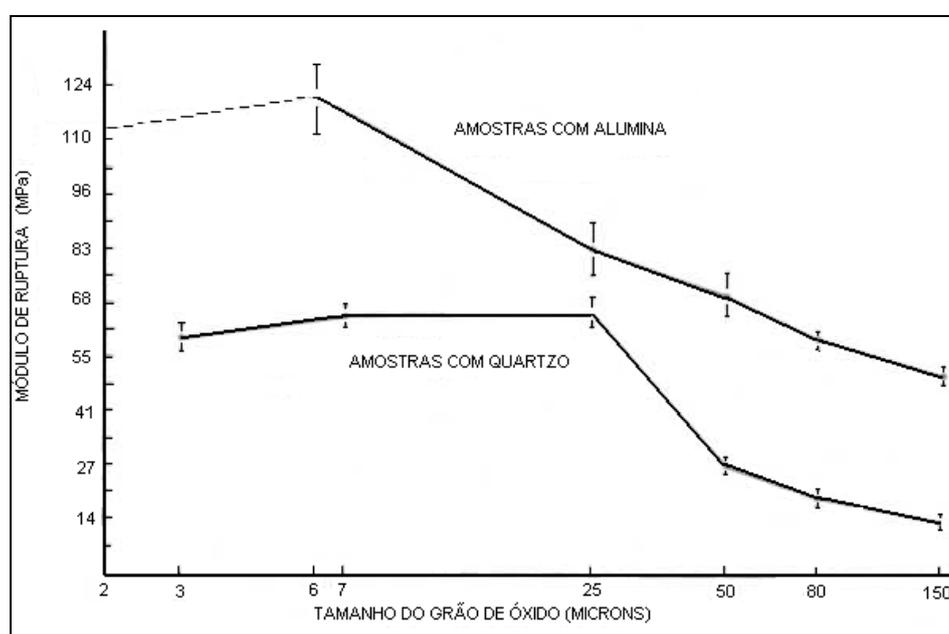


Figura 3.48: Módulo de ruptura x tamanho de grão. Fonte: adaptado de Warshaw e Seider (1967).

A utilização de nefelina-sianito normalmente aumenta a resistência mecânica. Esta matéria-prima, além de conter menos quartzo livre, resulta em uma matriz vítrea cujo coeficiente de expansão térmica é mais próximo do quartzo, reduzindo o problema de inversão no resfriamento.

Mattyasovszky-Zsolnay (1957) calculou uma tensão compressiva sobre a matriz de 1000 a 4000 kg.cm⁻², devido ao quartzo. A pré-tensão é proporcional à superfície total de todos grãos de quartzo por unidade de volume da porcelana e chega ao máximo quando o raio do grão de quartzo é 3 vezes a espessura da camada de quartzo dissolvido ao redor do grão. Nestas condições, cerca de 70% do quartzo original está dissolvido. O material da matriz tem forte influência sobre a pré-tensão, principalmente no que tange aos fundentes e sua atuação sobre a dissolução de quartzo. Fundentes que agem principalmente na temperatura de maturação são preferidos, enquanto fundente fortes tem um intervalo de atuação mais restrito.

Masson (em Rado,1971) foi um dos primeiros autores a contestar a teoria da pré-tensão. Outros defendiam que dependendo do teor de quartzo a teoria poderia ser aplicável ou não. A controvérsia foi devido aos seguintes resultados experimentais: partindo-se de uma porcelana dura (elevada temperatura de queima) com 30% de quartzo e aumentando-se o teor do mesmo, obteve-se um acréscimo na resistência, enquanto que em uma porcelana dura de 15% de quartzo, aumentando-se o teor de quartzo até 25% diminuía a resistência. P. Rado explica em seu artigo que o aumento do teor de quartzo em amostras de elevado teor deste material, não promove mais a dissolução do mesmo na fase vítrea devido a saturação da mesma de sílica, de modo que a presença de partículas de quartzo restringem a propagação das trincas de Griffith. No caso de porcelanas de baixo teor de sílica, a resistência é governada pela presença de mulita. O autor ainda acrescenta que a heterogeneidade da composição química do vidro deixa os cálculos teóricos de pré-tensão quase impossíveis.

Se a teoria de pré-tensão fosse totalmente correta, o quartzo de coeficiente de expansão térmica de $22,13 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (entre 25 e 700°C) teria que formar amostras com maior resistência do que com a alumina de coeficiente de expansão linear igual a $8,07 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (entre 25 e 700°C), o que não acontece na realidade [Seider, 1967]. Austin et al. (em Iqbal, 1999) mostrou que quando se acrescenta 20% de alumina em uma cerâmica triaxial, às custas do quartzo, melhora-se as propriedades mecânicas sem afetar o controle de produção em termos de retração, ciclo de queima e temperatura de maturação. A troca de quartzo por alumina reduz a diferença do coeficiente de expansão térmica linear entre a fase vítrea e a fase cristalina. Em consequência, a possibilidade de trincamento decresce e a resistência mecânica da porcelana é aumentada.

III) PRESENÇA DE PARTÍCULAS DISPERSAS: neste mecanismo, as partículas limitam o tamanho das trincas de Griffith, o que aumenta a resistência mecânica. Partículas dispersas agem como uma barreira à propagação de trinca, aumentando consideravelmente a energia de

fratura. Hasselman (1966), em um trabalho experimental, utilizou esferas de alumina em uma matriz vítrea com coeficiente de expansão térmica similar entre as fases. Ele notou que com baixo volume de fase dispersa, a resistência é função do volume (quantidade) da fase dispersa. Em alto volume da fase dispersa, a resistência é função do volume e do diâmetro de partícula da fase dispersa.

Mayte (1996, em Carty 1998) notou que se trocando uma quantidade de quartzo por silimanito e uma quantidade de feldspato por cordierita, aumentava a resistência, uma vez que ambos funcionam como sólidos dispersos.

Adição de alumina ou zircônia em porcelanas, segundo Blodgett e Harada (1961, em Carty, 1998) também aumentava a resistência devido ao mecanismo de dispersão.

Em experimento realizado por Kobayashi, (1992) foi encontrada uma resistência mecânica máxima para temperaturas de queima de 1200°C, apesar da elevada porosidade fechada de 8%. Em temperaturas mais elevadas, mesmo com a diminuição de porosidade, houve um decréscimo na resistência mecânica. Segundo esse autor, a temperaturas superiores a 1200°C, o quartzo residual que impede a propagação de trinca é dissolvido, reduzindo a quantidade do mesmo. O autor encontrou que o tamanho ideal da partícula de quartzo foi de 10 a 30 μm . Assim, partículas de grão de quartzo mais grosseiro permitem a expansão por *bloating* antes de atingir a retração máxima e partículas muito pequenas são dissolvidas em excesso.

Em experimentos utilizando alumina e areia silimanítica, Maity (1996) verificou que partículas dispersas mesmo de diferente natureza em uma matriz vítrea aumentavam a resistência mecânica, pelo efeito de barreira à propagação de trincas. Em outros testes, aumentando o teor de alumina progressivamente em uma formulação base, o autor verificou que a mulita advinda da decomposição da argila contribuía para o aumento de resistência (20% de alumina), mas a amostra de maior resistência não continha mulita.

IV) RELAÇÃO ENTRE A PRESENÇA DE QUARTZO E CRISTOBALITA: A presença de cristobalita em vez de quartzo geralmente aumenta a resistência, apesar da cristobalita apresentar uma transformação displaciva maior no resfriamento que o quartzo. Isto pode ser explicado por 3 razões: o diâmetro de partícula da cristobalita tende a ser bem menor que do quartzo porque ela é cristalizada na fase vítrea ou provém da conversão direta do quartzo. A cristobalita se forma à custa do quartzo, reduzindo a quantidade deste. A faixa de temperatura de conversão da cristobalita é entre 225 e 250°C, comparada com 573°C do

quartzo, é bastante menor. Isto leva a uma menor deformação durante o resfriamento. Entretanto, esta temperatura mais baixa pode ser um problema potencial para fadiga cíclica em porcelanas aquecidas e resfriadas em uso, como para porcelanas de cozinha [Carty, 1998].

V) EFEITO DA POROSIDADE: a resistência mecânica de porcelanas diminui exponencialmente com a porosidade como confirmam vários autores. É relatado que o tipo de porosidade é importante, em particular, se os poros estão interconectados em vez de isolados, são mais prejudiciais à resistência. Do mesmo modo, a posição do poro e o formato de poro devem ser analisados, pois poros arredondados podem não ser prejudicial, sendo que, de um modo geral, um poro é mais grave quando perto da superfície (como uma trinca). O tamanho de poro é mais importante que a quantidade de porosidade. Dependendo da posição, tamanho e forma de poro pode ter um efeito benéfico na resistência mecânica, por influência no módulo de elasticidade (que decresce exponencialmente com o aumento da porosidade). Na queima, ocorre a sinterização, a retração e a expansão da peça devido à expansão volumétrica de gases nos poros e a liberação de oxigênio em consequência da decomposição do óxido férrico: $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ (*bloating*). Este fenômeno geralmente está associado ao aumento de porosidade na queima em temperaturas mais elevadas [Kobayashi, 1992].

Segundo Evans et al. (1979, em Oral et al. 1983), o poro aumenta a severidade da trinca por duas razões: a trinca passa a agir como uma falha de superfície porque intercepta a superfície de um poro e, segundo, a trinca fica no campo de tensões do poro. Evans propõe um gráfico para o mecanismo de coalescência entre trinca e poros, mas pouco útil para poros e trincas de tamanhos aproximados. Em seu trabalho, Oral conclui que a resistência mecânica máxima pode não ser obtida na porosidade mínima, porque nesta não se encontra necessariamente o menor diâmetro de poro. Este, por sua vez, tende a crescer com o aumento de temperatura, portanto, muitas vezes, a resistência máxima é obtida antes de se atingir a temperatura de mínima porosidade.

VI) CONSIDERAÇÕES GLOBAIS: O tamanho de defeito intrínseco é o principal fator que afeta a resistência de porcelanas e sua propagação como uma trinca depende muito da microestrutura. O mais simples defeito pode ser um poro, mas a presença da fase vítrea pode gerar poros praticamente esféricos numa matriz altamente densificada, o que aumenta a resistência. Na ausência de poros, a resistência será determinada pela presença de trincas pré-existentes. Principais fatores que afetam a resistência de uma porcelana: coeficiente de expansão térmica das fases, propriedades elásticas das fases, fração de volume das diferentes

fases, tamanho de partícula das fases cristalinas e as transformações de fase. Os três últimos fatores dependem da extensão do processo de queima. Em termos de redução de resistência mecânica, a transformação de fase é o mais importante devido à presença de quartzo e cristobalita.

O tamanho da partícula de quartzo desempenha grande influência sobre a resistência mecânica, podendo ser o fator determinante da mesma. O trabalho de Kobayashi aponta para valores entre $10\mu\text{m}$ e $30\mu\text{m}$ e o de Warshw e Seider, encontra um valor ideal de $25\mu\text{m}$, para a maximização da resistência. Nestes diâmetros, o quartzo age como barreira à propagação de trinca; é minimizada a fratura na fase vítrea (devido à transformação polimórfica) e a dissolução do quartzo alcança uma quantidade ideal.

Experimentos com alumina confirmam que o principal mecanismo de reforço da resistência mecânica é o aumento da resistência à propagação devido a presença de partículas dispersas (aumento da energia específica de superfície). Em altos teores de partículas, a resistência é influenciada não somente pela quantidade, mas também pelo diâmetro de partícula. Como porcelanas com alumina à custa do quartzo são mais resistentes, a teoria de pré-tensão fica prejudicada, já que o quartzo possui coeficiente de expansão volumétrica maior que a alumina. Em outros experimentos, obteve-se uma maior resistência em presença de alumina, mas sem mulita, de modo que a teoria que considera a mulita como fase determinante da resistência mecânica deve ser revisada.

A porosidade é chave para a definição da resistência mecânica, uma vez que esta diminui exponencialmente com o aumento de porosidade. Poros pequenos e esféricos podem aumentar a resistência mecânica, mas poros maiores e interconectados, causam uma redução drástica na mesma. Destaca-se, portanto, que o diâmetro de poro é mais importante que a porosidade.

3.8 O VIDRO E A RECICLAGEM

O vidro pode ser definido como um líquido superresfriado altamente viscoso de estrutura rígida. A elevada viscosidade (maior que 10^{13} P) impede a cristalização no resfriamento após a fusão, dando origem aos vidros que vão possuir uma estrutura reticular polimerizada com baixo número de coordenação, apresentando ordem apenas em pequenas distâncias. Do ponto de vista químico, é o resultado da união de óxidos inorgânicos não-voláteis resultantes da decomposição e da fusão de compostos alcalinos e alcalinos terrosos, de areia e de outras substâncias.

Os vidros apresentam dois aspectos estruturais característicos: relações de primeira vizinhança ou ordem em pequenas distâncias e uma estrutura tridimensional contínua de ligações primárias fortes, formadas por tetraedros de SiO_4 , onde cada tetraedro é ligado ao seguinte, através do átomo de oxigênio no vértice compartilhado. Há uma variação bem menor no espaçamento no vidro do que na sílica cristalina, já que a ausência de ordem em grandes distâncias introduz tensões e deformações internas nas unidades tetraédricas e, além disso, os ângulos das ligações apresentam variabilidade bem maior. Estes aspectos determinam as propriedades mecânicas dos vidros.

Os óxidos são muito utilizados nos vidros porque abrem as estruturas tridimensionais, como mostrado na Figura 3.49. Em consequência, várias propriedades são afetadas, como as propriedades térmicas e óticas, ocorrendo também a diminuição da viscosidade, melhorando a trabalhabilidade. O aumento da fluidez é uma consequência direta do efeito depolimerizador, por isto, estes óxidos são chamados modificadores de rede.

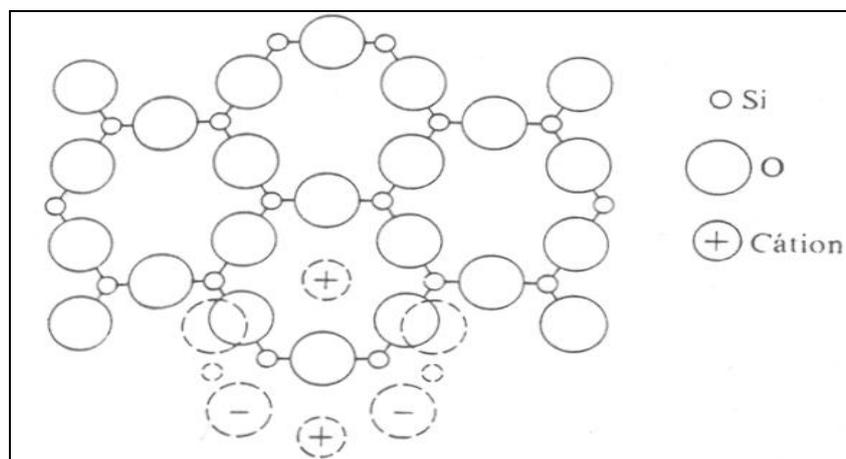


Figura 3.49: Depolimerização pela adição de cátions. As linhas cheias mostram as posições originais, enquanto as linhas tracejadas, as posições após a adição de Na_2O . Fonte: van Vlack, 1973.

O vidro mais importante comercialmente é o soda-cálcico cuja aplicação abrange a produção de garrafas, potes e frascos e também no processamento dos vidros planos empregados na indústria automobilística, construção civil e eletrodoméstica. As matérias-primas são selecionadas e preparadas numa proporção ideal para permitir o processamento e para que o produto final tenha as propriedades desejadas. A composição típica deste vidro é apresentada na Tabela 3.18.

Tabela 3.18: Composição típica do vidro soda-cálcico.

<i>MATÉRIA PRIMA</i>	<i>ÓXIDO</i>	<i>FUNÇÃO</i>	<i>COMPOSIÇÃO</i>
Areia	SiO ₂	Formador	70%
Calcário	CaO	Estabilizante	10%
Dolomita	MgO	Estabilizante	2%
Feldspato	Al ₂ O ₃	Estabilizante	2%
Barrilha	Na ₂ O	Fundente	15%
Sulfato de Sódio	Na ₂ SO ₄	Afinante	0,2%
Ferro, Cromo, Cobalto e Selênio		Corantes	0,2%

Fonte: Saint-Gobain na internet (2001).

No caso de um vidro incolor, os óxidos corantes apresentados na Tabela 3.18 devem ser reduzidos ao mínimo. A introdução de cacos de vidro oriundos do reaproveitamento industrial e reciclagem são acrescentados durante o processamento normal de fabricação de vidro, já que a inclusão destes cacos de vidro reduz o gasto com energia. Para cada 10% de caco de vidro na mistura economiza-se 2,5% da energia necessária para a fusão nos fornos industriais.

O Brasil produz em média 890 mil toneladas de embalagens de vidro por ano, usando cerca de um quarto de matéria-prima reciclada na forma de cacos. Parte deles é gerado como refugo nas fábricas e parte retorna por meio de coleta. Cerca de 40% das embalagens de vidro são recicladas, somando 280 mil toneladas por ano. Desse total, 5% são geradas por engarrafadores de bebidas, 10% por sucateiros e 0,6% provém das coletas promovidas por vidrarias. Outros 12% representam refugos de vidro gerados nas fábricas, reaproveitados para compor novas embalagens [CEMPRE – Compromisso Empresarial para a Reciclagem, 2001].

No Brasil, o vidro corresponde a 3% dos resíduos urbanos. Nos EUA, o índice em 1999 foi de 6,6%, equivalente a 11,3 milhões de toneladas. Em São Paulo o peso do vidro no lixo corresponde a 1,5% do peso total.

Em 1999, apenas 135 municípios brasileiros mantinham serviços de coleta seletiva. No Rio Grande do Sul, o total de lixo produzido é de 2,1 milhões de toneladas, sendo reciclado somente 94,5 mil toneladas. A distribuição da quantidade coletada entre os Estados é apresentada na Tabela 3.19.

Tabela 3.19: Perfil da coleta seletiva no Brasil.

<i>Estado</i>	<i>Quantidade coletada (10³ ton)</i>
São Paulo	1.054,4
Minas Gerais	319,7
Paraná	318,3
Santa Catarina	301,7
Rio de Janeiro	172,9
Rio Grande do Sul	94,5
Total	2.261,7

Fonte: CEMPRE (Publicado no Jornal Zero Hora, em 09/09/2001).

Nos 135 municípios que fazem a coleta seletiva, o vidro apresenta o percentual de 15% do total, o que representa o grande potencial deste produto em termos de reciclagem. Esta distribuição está na Tabela 3.20.

Tabela 3.20: Distribuição dos produtos no lixo reciclado.

<i>Produto</i>	<i>(%)</i>
Papel/papelão	39
Vidro	15
Plástico	15
Metais	15
Alumínio	0,7
Tetra Pak	2
Rejeito	10,2
Diversos (baterias, pilhas, borrachas, madeira, etc)	3

Fonte: CEMPRE (Publicado no Jornal Zero Hora, em 09/09/2001).

Considerando-se estes dados, a quantidade de vidro totaliza 339.240 toneladas nos municípios que fazem a reciclagem no Brasil. No Rio Grande do Sul, atualmente, produz-se 14.591 toneladas de vidro tendo um potencial provável para 10 vezes superior a este valor.

Nos sistemas de reciclagem mais completos, o vidro bruto estocado em tambores é submetido a um eletroímã para separação dos metais contaminantes. O material é lavado em um tanque com água, a qual, após o processo, precisa ser tratada e recuperada para evitar o desperdício e contaminação de cursos d'água. Depois, o material passa por uma esteira ou mesa destinada à catação de impurezas, como restos de metais, pedras, plásticos e vidros indesejáveis que não tenham sido retidos. Um triturador com motor de 2 HP transforma as embalagens em cacos de tamanho homogêneo que são encaminhados para uma peneira vibratória. Outra esteira leva o material para um segundo eletroímã, que separa metais ainda existentes nos cacos. O vidro é armazenado em silo ou tambores para abastecimento da vidraria, que usa o material na composição de novas embalagens (CEMPRE, 2001).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

4.1.1 QUARTZO

O quartzo utilizado neste trabalho foi fornecido pela empresa Sibelco Mineração LTDA, extraído da jazida de Jaguaruna-SC e beneficiado no local. Recebe da empresa a denominação “farinha de sílica” por tratar-se de um quartzo moído, sendo 100% passante na peneira 325 ABNT, de abertura 45 μ m. A composição química foi realizada por fluorescência de raios-X no *Activation Laboratories Ltd.* de Ontário, Canadá, sendo a mesma apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição química do quartzo.

Quartzo	(%)
SiO ₂	99,81
Al ₂ O ₃	0,12
Fe ₂ O ₃	0,08
MnO	0,002
MgO	--
CaO	--
Na ₂ O	0,03
K ₂ O	0,06
TiO ₂	0,073
P ₂ O ₅	0,02
PF	0,1
Total	100,2

4.1.2 CAULIM

O caulim empregado nos experimentos foi fornecido pela empresa Decorite S.A. A análise das fases cristalinas foi realizada por difratometria de raios-X, revelando a presença de caolinita (Al₂ Si₂ O₅ (OH)₄), como fase principal, muscovita ((K Al₂ (Al Si₃ O₁₀) (OH)₂) e illita (K Al₃ Si₃ O₁₀ (OH)₂), como fases secundárias, e ainda a presença de um alumino silicato básico de potássio e magnésio, como pode ser visto na Figura 4.1. A composição química é mostrada na Tabela 4.2. Este caulim é 100% passante na peneira 325 ABNT (-45 μ m).

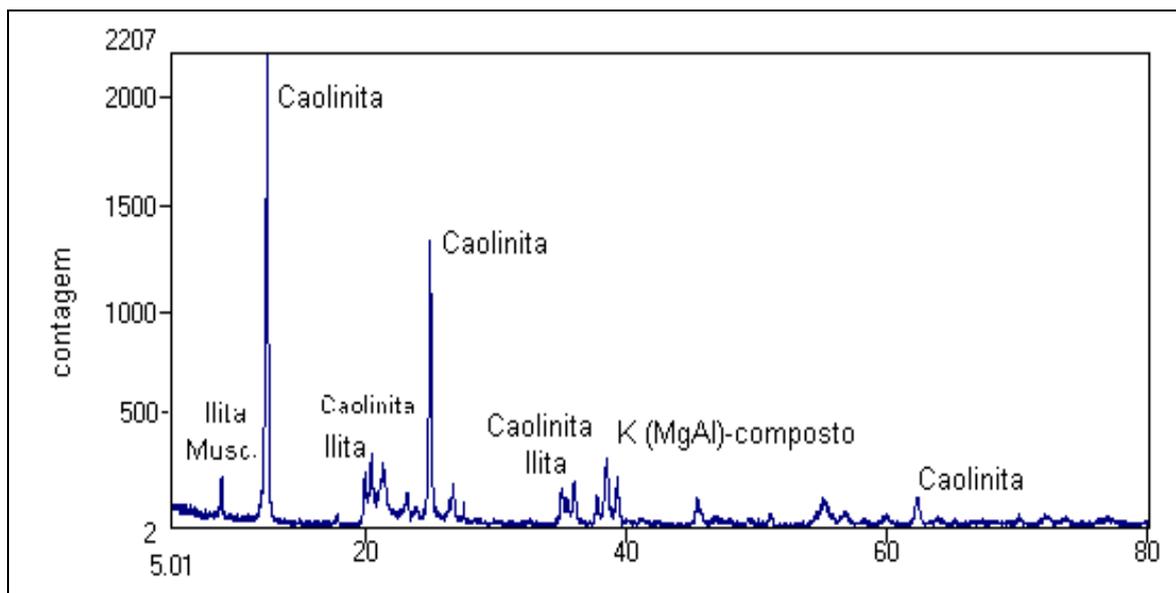


Figura 4.1: Análise por difração de raios-X. Amostra de caulim.

Tabela 4.2: Composição química do caulim.

Caulim	(%)
SiO ₂	46,96
Al ₂ O ₃	38,05
Fe ₂ O ₃	0,46
MnO	0,008
MgO	0
CaO	0,02
Na ₂ O	0,03
K ₂ O	1,14
TiO ₂	0,03
P ₂ O ₅	0,108
PF	13,2
Total	99,996

4.1.3 FELDSPATO

O feldspato é proveniente do município de Cristal, apresentando grande potencial para indústria. A análise por difratometria de raios-X (Figura 4.2) revelou a presença de duas fases principais: microclínio (KAlSi₃O₈) e albita (NaAlSi₃O₈). A composição química é mostrada na Tabela 4.3. O feldspato foi utilizado como 100% passante em malha 270 ABNT (-53µm).

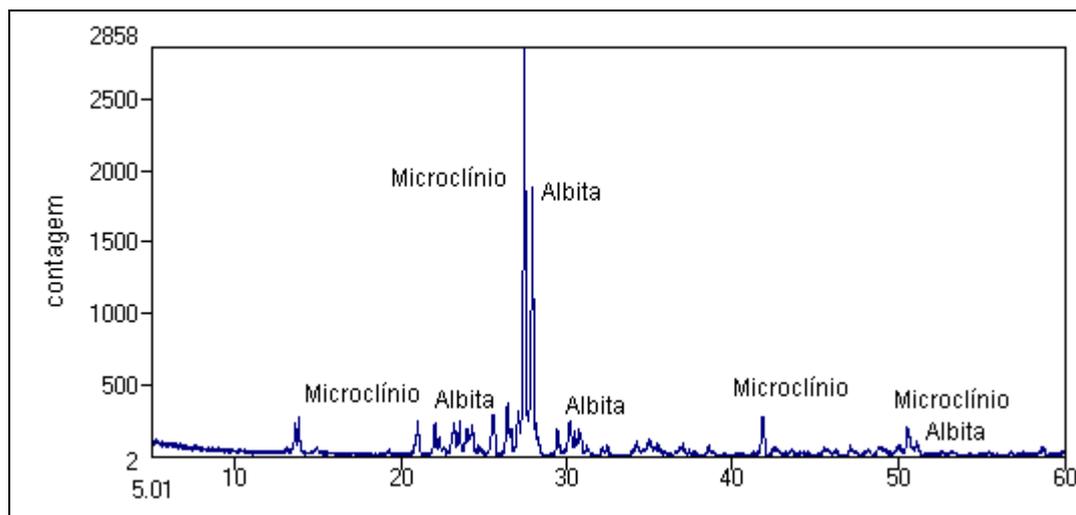


Figura 4.2: Análise por difração de raios-X. Amostra de feldspato.

Tabela 4.3: Composição química do feldspato.

Feldspato	(%)
SiO ₂	67,02
Al ₂ O ₃	19,22
Fe ₂ O ₃	0,19
MnO	0,007
MgO	0
CaO	0,06
Na ₂ O	3,75
K ₂ O	9,42
TiO ₂	0
P ₂ O ₅	0,035
PF	0,3
Total	100

4.1.4 PÓ DE VIDRO

O pó de vidro é proveniente da moagem de embalagens de compotas, típica de vidro soda-cálcico o qual tem como característica a elevada transparência, caracterizado pelo baixo teor de óxidos coloríficos. Após a moagem, o vidro é 100% passante na peneira 270 ABNT (-53 μ m).

Análise química típica: 70% SiO₂, 2% Al₂O₃, 20% Na₂O, 6% CaO, <0,1% de Fe₂O₃ e TiO₂<0,1%.

4.2 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA

A caracterização físico-química das massas cerâmicas foi realizada por meio de ensaios normatizados que orientaram os procedimentos laboratoriais. As amostras são caracterizadas a verde, referente ao material logo após a conformação, após a secagem, ou seja, após o material passar por estufa aquecida a 110°C, e após a queima, depois de retirar os materiais do forno. Caracterizou-se a plasticidade, a resistência mecânica, a retração linear e perda de massa, calculando-se a densidade à verde e do material seco. Após queima, determinou-se a porosidade aparente, a absorção de água, a resistência mecânica (flexão a quatro pontos), a perda de massa e a retração linear. A análise mineralógica foi realizada nas matérias-primas para sua caracterização e nas peças queimadas como forma de se mensurar o efeito da queima sobre as mesmas.

4.2.1 ABSORÇÃO DE ÁGUA E POROSIDADE APARENTE

O procedimento para a obtenção da porosidade aparente e absorção de água baseia-se na determinação do peso da amostra seca (P_s) e dos pesos úmido (P_u) e imerso (P_i). Este procedimento segue a norma (ASTM C - 133/94).

Para que se possa realizar a pesagem do corpo cerâmico imerso e úmido é necessário que os corpos-de-prova tenham sido imersos em água pelo menos por 24 horas. A determinação do peso imerso baseia-se no princípio de Arquimedes, onde é determinado o deslocamento de um fluido.

Assim, utilizando-se o método de Arquimedes determina-se a porosidade aparente dos corpos-de-prova, expressa pela Equação (4.1).

$$P_{ap} = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} * 100 \quad \text{(Equação 4.1)}$$

Os valores de absorção de água estão diretamente ligados à porosidade aberta do material. A absorção de água é obtida por meio da Equação 4.2.

$$AA = \frac{P_u - P_s}{P_s} * 100 \quad \text{(Equação 4.2)}$$

onde:

P_{ap} = porosidade aparente (%);

AA = absorção de água (%);

P_u = peso do material úmido (g);

P_s = peso do material seco em estufa a 105 - 110°C (g);

P_i = imerso (P_i).

4.2.2 PLASTICIDADE

A plasticidade das formulações foi avaliada através da determinação do limite de plasticidade, medindo-se a quantidade de água mínima necessária para que uma massa adquira plasticidade. Este limite foi determinado pela norma ABNT/NBR 7180.

Na determinação do limite de plasticidade, coloca-se uma alíquota da amostra previamente preparada em um recipiente e adiciona-se água destilada em quantidade suficiente para se obter uma massa plástica e homogênea. Confecciona-se manualmente uma pequena bola e rola-se sobre uma placa de vidro para lhe dar uma forma de cilindro que deve ter 3 mm de diâmetro sem se fragmentar. Deve-se amassar o material e proceder como anteriormente. Essa operação continua até que, por perda de umidade, o cilindro fragmente-se ao atingir o diâmetro de 3 mm. Então, transfere-se imediatamente vários desses pedaços a um recipiente, onde são pesados, secados em estufa e pesados novamente. O limite de plasticidade (LP) é dado pela Equação 4.3.

$$LP = \left(\frac{P_u - P_s}{P_s} \right) * 100 \quad (\text{Equação 4.3})$$

onde:

LP = teor de umidade (%);

P_u = peso do material úmido (g);

P_s = peso do material seco em estufa a 105 - 110°C (g).

4.2.3 RETRAÇÃO LINEAR

Para a determinação da retração linear procedeu-se a medição do comprimento do corpo-de-prova após a conformação, após a secagem (ao ar livre e estufa) e após a queima. A

Equação 4.4 relaciona as dimensões medidas do corpo-de-prova para a obtenção desta propriedade.

$$RL = \frac{L_i - L_f}{L_f} * 100 \quad (\text{Equação 4.4})$$

onde:

RL = retração linear de queima ou de secagem (%);

L_i = comprimento após a conformação ou secagem (mm);

L_f = comprimento após a secagem ou queima (mm).

Assim, na determinação da retração de secagem tem-se a diferença de comprimento entre o corpo verde e o corpo seco, enquanto para a retração de queima, tem-se a diferença de comprimento entre o corpo seco e queimado.

4.2.4 RESISTÊNCIA MECÂNICA

A resistência mecânica dos corpos-de-prova foi avaliada através da determinação da resistência à flexão a quatro pontos. Este procedimento foi efetuado em corpos-de-prova para se mensurar a resistência após a secagem e a resistência após a queima. A norma que se baseia este ensaio é a ASTM C - 133/97.

Para a realização do ensaio de resistência mecânica, utilizou-se uma máquina de ensaios universal, marca ATS, e corpos-de-prova de dimensões aproximadas de 60 x 20 x 7 mm.

A Figura 4.3 ilustra, esquematicamente, a disposição dos corpos-de-prova para efetuar-se o ensaio de resistência à flexão a quatro pontos, bem como o diagrama de distribuição de solicitações (momento fletor). O ensaio à flexão a 4 pontos é o mais utilizado em materiais cerâmicos, pois a probabilidade da maior falha presente no material se encontrar na área sujeita à carga é mais elevada do que num ensaio a três pontos, apresentando, portanto, uma melhor caracterização do material.

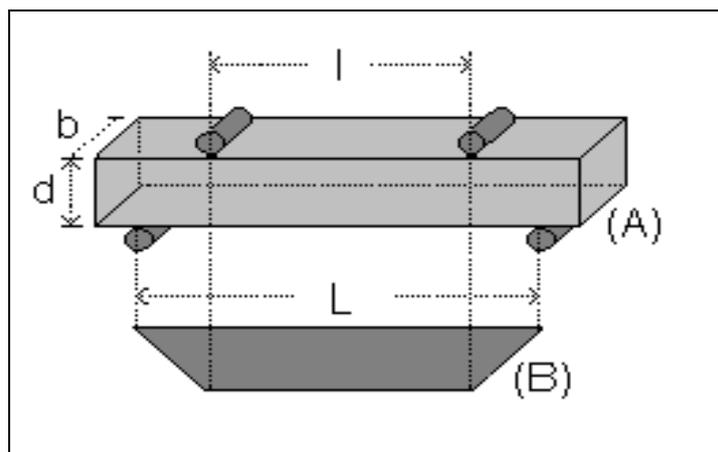


Figura 4.3: Representação esquemática do corpo-de-prova para ensaio de resistência mecânica à flexão a quatro pontos (A) e diagrama de distribuição de sollicitações, momento fletor (B).

A Equação 4.5 apresenta a fórmula utilizada para o cálculo da resistência mecânica à flexão (σ) dos corpos-de-prova, seguindo a representação esquemática mostrada na Figura 1.

$$\sigma = \frac{3}{2} * \frac{P * (L - l)}{b * d^2} \quad (\text{Equação 4.5})$$

onde:

- σ = tensão máxima de ruptura (MPa);
- P = carga máxima aplicada (N);
- b = base do corpo-de-prova (mm);
- d = altura do corpo-de-prova (mm);
- l = distância entre os apoios superiores (mm);
- L = distância entre os apoios inferiores (mm).

4.2.5 PERDA DE MASSA

A perda de massa das formulações foi determinada após a secagem ao ar livre e estufa e após a queima. A Equação 4.6 apresenta relação utilizada na determinação da perda de massa após a secagem em estufa.

$$PM = \frac{m_a - m_e}{m_a} * 100 \quad (\text{Equação 4.6})$$

onde:

- PM = perda de massa (%);
- m_a = massa inicial do corpo-de-prova, antes da secagem ou queima (g);
- m_e = massa final do corpo-de-prova, após a secagem ou queima (g).

4.2.6 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.

As amostras preparadas foram submetidas a análise química por fluorescência de raios-x no *Activation Laboratories Ltd.* e no Laboratório de Geociências UFRGS.

4.2.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As análises por difração de raios-X foram executadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, Phillips modelo X'Pert – MPD.

4.2.8 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A classificação do tamanho de partículas das amostras foi realizada por peneiramento.

4.2.9 CONES DE FUSÃO

O procedimento para a preparação de cones de fusão consiste na homogeneização das matérias-primas é por 5 minutos em moinho periquito, utilizando-se 100g de material. São conformados três cones de cada formulação a seco sem aditivos. Estes são colocados em superfície de alumina em placa refratária e queimados em ciclo de 300°C/h até 1280°C, onde permanecem nesta temperatura de patamar por 6 min e resfriam naturalmente.

4.2.10 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA MICROSCOPIA DE VARREDURA

As amostras são cortadas utilizando-se serra circular. Após, são lixadas utilizando-se diversas lixas, de grana em ordem crescente. O polimento final é realizado em politriz com manta e suspensão de alumina em água. As amostras então são metalizadas com ouro. Dependendo do objetivo da análise, as amostras podem ser submetidas a ataque ácido com ácido fluorídrico 10%, para a retirada da fase vítrea superficial.

4.2.11 ANÁLISE DE IMAGEM

A quantidade de fases e a porosidade podem ser medidas por meio de uma análise puntual realizada em uma fotomicrografia. Esta análise baseia-se no fato de que a probabilidade de qualquer ponto tomado ao acaso caia em uma fase, é igual a porcentagem volumétrica dessa fase no material [van Vlack, 1973].

4.2.12 ERRO DAS MEDIDAS

Para análise do erro das medidas foi utilizado o método de Kleine e Mc Clintock onde o erro experimental é função das variáveis medidas conforme a seguinte relação:

$$\Delta F = ((\partial F/\partial L_1 \cdot \Delta L_1)^2 + (\partial F/\partial L_2 \cdot \Delta L_2)^2 + (\partial F/\partial L_3 \cdot \Delta L_3)^2 + \dots + (\partial F/\partial L_n \cdot \Delta L_n)^2)^{0.5} \quad (4.7)$$

Nesta função ΔF é o erro da função calculada e as variáveis L_1, \dots, L_n são as grandezas medidas (Hollmann, 1996).

Para medidas de porosidade aberta calculadas pela equação 4.1 e 4.2 o erro será função da imprecisão da balança utilizada que é de $\pm 0,01g$. Neste caso as medidas apresentam erro da ordem de 0,2%.

Para a resistência mecânica do material, que foi calculada utilizando-se a equação 4.5, o erro será função das medidas feitas com o paquímetro e da imprecisão da máquina de ensaios mecânicos. O erro do paquímetro é de $\pm 0,02mm$ do valor medido e o erro de leitura da máquina de ensaios mecânicos é de $\pm 1\%$ do valor da tensão de ruptura do material. O erro total calculado fica em torno de $\pm 1\%$ [Marques, 2001].

4.3 DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE TESTES EXPERIMENTAIS

4.3.1 ROTINA EXPERIMENTAL

Para a obtenção dos corpos-de-prova para o processamento cerâmico, procedeu-se de acordo com uma seqüência planejada, a fim de se padronizar os experimentos, de modo que a metodologia proposta garantisse a homogeneidade dos corpos de prova, para as formulações de porcelana tradicional e a formulação com pó de vidro.

Determinou-se inicialmente a composição das formulações e após uma rotina para a preparação das amostras. Essa rotina envolve diversas etapas: moagem, granulação, conformação por prensagem, secagem e queima. A Figura 4.4 apresenta o diagrama de blocos para a rotina experimental.

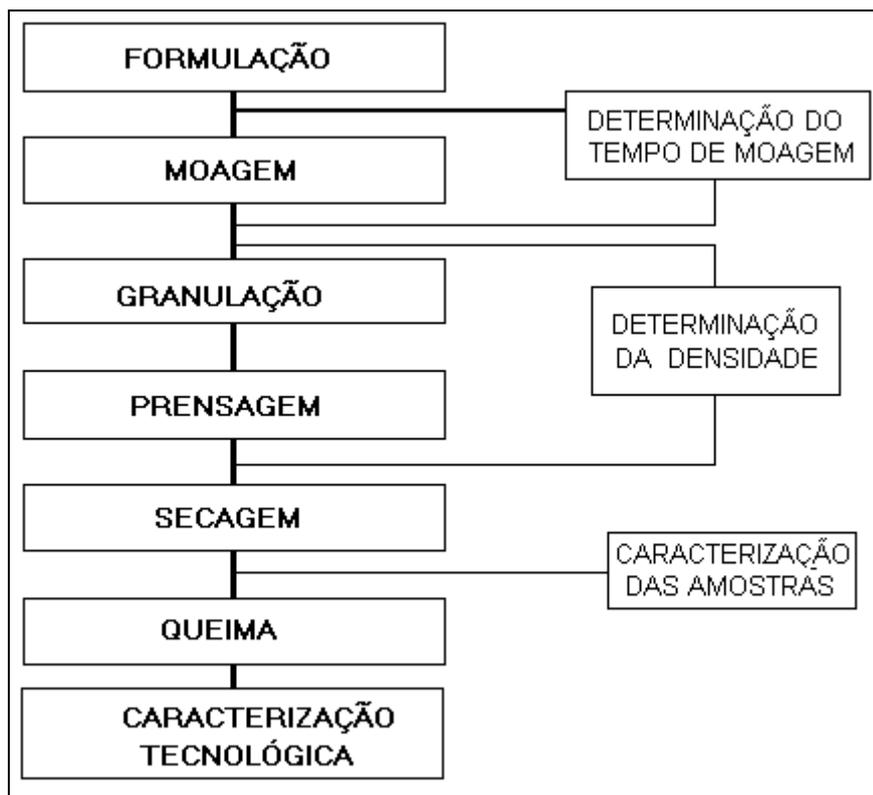


Figura 4.4: Diagrama da rotina experimental.

Na Figura 4.4, tem-se a seqüência de preparação dos corpos de prova. O tempo de moagem deve ser determinado com o intuito de se obter a melhor distribuição granulométrica para a conformação por prensagem. A densidade dos corpos após a secagem é maximizada ou, no caso de se comparar massas de composições diferentes, determina-se o valor a ser alcançado que seja equivalente para ambas formulações.

4.3.2 FORMULAÇÃO

As matérias-primas utilizadas nas formulações de massas cerâmicas foram utilizadas na proporção de uma porcelana tradicional de 50% de caulim, 25% de quartzo e 25% de feldspato. Esta proporção é básica para diversos produtos onde estes teores podem variar, mas de um modo geral, cada componente desempenha uma função, seja como material plástico, fundente ou estrutural. Esses teores foram pesquisados na literatura, apresentados na Tabela 3.4 (Item 3.2.4 - Produtos e Formulações), onde pode ser visto que as principais matérias-primas para diversos produtos são o quartzo, o caulim e o feldspato.

Considerando-se que este trabalho busca avaliar a função que cada componente desempenha e a interação entre eles em termos de propriedades do produto final, em especial

a resistência mecânica, é indispensável a avaliação da microestrutura. A mudança de teor das matérias-primas altera as propriedades finais, principalmente, devido à formação de diferentes quantidades de fases, mas em princípio, para teores próximos, a tendência é a formação das mesmas fases. A variação do tipo de fase e quantidade de fase também é afetada com a mudança de ciclo de queima, assim, o efeito de mudança de temperatura e formulação pode ter o mesmo resultado final. Em termos de gresificação, pode-se obter a mesma quantidade de fase vítrea, seja pelo aumento do teor de fundente ou pelo aumento da temperatura ou patamar de queima. Assim, procurou-se utilizar neste trabalho apenas uma formulação de uma porcelana tradicional, mas os resultados abrangem uma gama de produtos, principalmente em termos de microestruturas e reações físico-químicas. Ressalta-se, porém, que cada produto terá suas particularidades.

Para avaliar-se o uso de pó de vidro como substituto de feldspato, usou-se uma formulação de 50% de caulim, 25% de quartzo e 25% de pó de vidro. A Tabela 4.4 apresenta as duas formulações utilizadas neste trabalho.

Tabela 4.4: Formulações de porcelana tradicional e porcelana pó de vidro utilizadas neste trabalho.

	<i>Porcelana Tradicional</i>	<i>Porcelana pó de vidro</i>
Caulim (%)	50	50
Quartzo (%)	25	25
Feldspato (%)	25	-
Pó de vidro (%)	-	25

4.3.3 MOAGEM E HOMOGENEIZAÇÃO DA MISTURA DAS MATÉRIAS-PRIMAS.

As massas foram moídas a seco em moinho de bolas tipo “periquito”, mantendo-se a relação 3:1 em peso, entre o corpo moedor e a matéria-prima. Foram utilizados corpos moedores de alta alumina (>92% de Al_2O_3), de três diferentes tamanhos: 20 mm, 16 mm e 12 mm de diâmetro. O tempo de moagem para cada massa foi determinado buscando-se otimizar as propriedades das peças queimadas.

4.3.4 GRANULAÇÃO

Para se obter uma compactação mais eficiente, as massas foram umedificadas com água (utilizando-se a água como único plastificante) e colocadas em repouso por 24 horas, a fim de se atingir uma maior homogeneidade da umidade. Posteriormente, as massas foram granuladas passando por peneira em malha 20 mesh (0,84 mm) e a seguir foram compactadas

usando uma pressão de 20 MPa em prensa hidráulica. Após, as peças foram fragmentadas usando-se almofariz de porcelana, até o pó passar pela peneira de malha 16 mesh (1,0 mm), estando assim pronto para a prensagem. Este procedimento teve por objetivo diminuir a tendência da argila de compactar com uma orientação preferencial. Resultados experimentais mostraram que desse modo é possível obter corpos-de-prova de maior densidade a seco.

4.3.5 PRENSAGEM

As massas granuladas foram compactadas, utilizando-se uma prensa hidráulica uniaxial com estampas metálicas com as dimensões 20 x 60 mm. A pressão de compactação utilizada para os corpos-de-prova foi determinada experimentalmente e foi da ordem de 30 MPa. Após a prensagem, os corpos-de-prova mediam aproximadamente 8 x 20 x 60 mm.

4.3.6 SECAGEM

Os corpos-de-prova após a prensagem foram medidos e submetidos à secagem ao ar durante 48 horas e 24 horas em estufa a 110 °C, no mínimo. As medições de perda de peso em relação ao tempo de secagem mostraram que a partir deste tempo, não há mais perda de peso nas peças.

4.3.7 QUEIMA

Os corpos-de-prova foram sinterizados em forno elétrico tipo mufla com resistências de SiC, marca Lenton. As temperaturas e patamares de queima utilizadas são objeto deste estudo, sendo apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Condições de queima.

Local	Taxa de aquecimento	Patamar de queima	Temperatura máxima
Forno mufla	150°C/h	30 min	de 1200°C a 1420°C, com incremento de 20°C.

4.4 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS

Na fase inicial deste trabalho, estudou-se a relação entre as matérias-primas e a queima, empregando-se um método de rápida preparação experimental que são os cones de fusão. Assim, foi analisado o aspecto dos cones de fusão quando se varia a composição de algumas formulações, verificando-se características como retração, vitrificação e cor de queima. Algumas hipóteses foram formuladas e a partir da análise das amostras por meio de microscópio eletrônico de varredura, averiguou-se a validade das mesmas e, ao mesmo tempo, correlacionou-se o aspecto dos cones com as características da microestrutura. Portanto, propõe-se um método simples e rápido para a abordagem inicial de porcelanas, com o intuito de se conhecer algumas características das matérias-primas, de modo que este estudo contribua para a determinação do procedimento experimental e definição de metas.

Algumas formulações foram escolhidas a fim de se analisar a influência destas matérias-primas no comportamento de porcelanas. Os teores utilizados nas diversas amostras são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Formulações utilizadas na preparação dos corpos de prova.

	<i>F1</i>	<i>F2</i>	<i>F3</i>	<i>F4</i>	<i>F5</i>	<i>F6</i>	<i>F7</i>	<i>F8</i>
Caulim	100						50	50
Feldspato		100			50		25	
Pó de Vidro			100			50		25
Quartzo				100	50	50	25	25

O trabalho experimental foi dividido em duas etapas, sendo uma de análise de cones de fusão, utilizando-se as formulações mostradas na Tabela 4.6, e outra de análise de algumas amostras selecionadas para análise por microscopia eletrônica de varredura.

4.4.1 ANÁLISE DE CONES DE FUSÃO

As matérias-primas foram preparadas conforme o procedimento descrito no Item 4.2.9. As amostras foram queimadas em ciclo de 300°C/h até 1280°C, permanecendo nesta temperatura por 6 minutos e resfriando naturalmente.

A Figura 4.5 apresenta o cone F1 com composição de 100% de caulim. Neste, as partículas estão fracamente ligadas, o que pode ser confirmado pela baixa dureza (baixa resistência ao risco) da superfície. A sinterização apenas incipiente pode ser explicada pela

ausência de fundente e, assim, a quantidade de fase vítrea formada neste ciclo de queima é insuficiente para dar rigidez ao corpo cerâmico. Uma pequena retração pode ser observada, a qual é mais facilmente visualizada ao comparar-se o cone F1 com o F4 de 100% de quartzo no lado direito da Figura 4.5, que mantém sua dimensão original. O cone de quartzo mantém-se inalterado nesta temperatura.

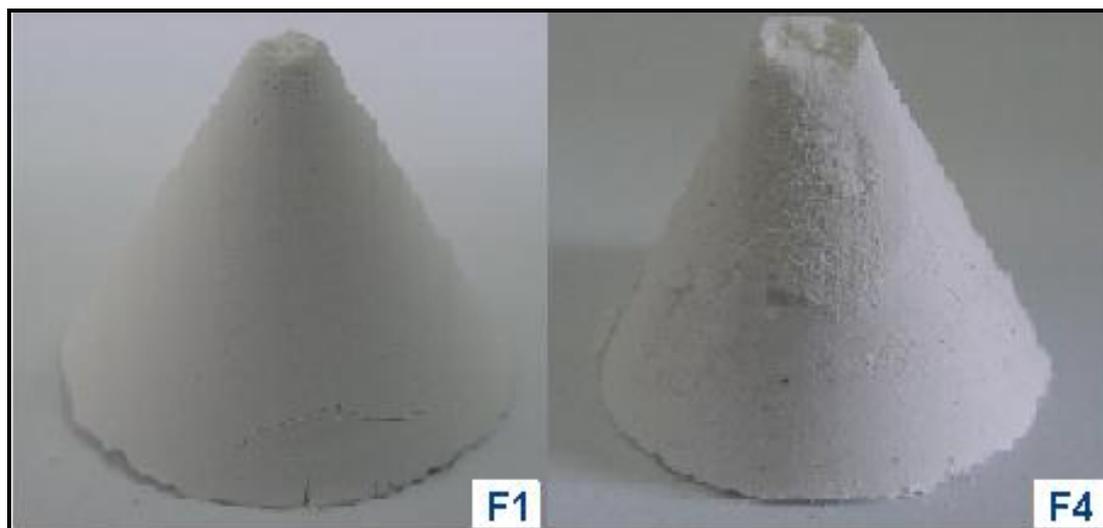


Figura 4.5: Cones de fusão. Cone F1 de 100% Caulim e Cone F4 de 100% quartzo.

A análise de uma formulação típica de porcelana foi realizada utilizando-se 50% de caulim, 25% de quartzo e 25% de fundente (feldspato ou pó de vidro). Na Figura 4.6, tem-se dois cones, cada um com um tipo de fundente. Ambos sofreram uma significativa redução de tamanho, devido a formação de uma fase líquida que promove a aproximação das partículas. A porcelana tradicional (com o feldspato), apresentou o cone de tamanho similar ao cone da porcelana com pó de vidro e coloração bastante próxima (o cone com feldspato apresentou, aparentemente, uma maior alvura). Este efeito de coloração não se repetiu quando foram queimadas as amostras com 50% de quartzo e 50% de fundente. Uma vez que nesta análise não se utilizava caulim, que, sabidamente, possui propriedades que permitem uma elevada alvura (devido a inertização do ferro), não se esperava uma coloração branca. Entretanto, como pode ser visto na Figura 4.7, o cone com de pó de vidro apresenta cor branca, enquanto o cone com feldspato possui coloração acinzentada. Embora este assunto mereça uma investigação mais profunda; deste tópico, entretanto, pode-se concluir que a coloração branca de peças aditivadas de pó de vidro não dependem da presença de caulim.

Na Figura 4.7, pode-se observar também que as peças tiveram significativa retração, comparando-se com as peças cruas, porém, um encolhimento mais suave se comparado com

as peças de formulação de porcelana (Figura 4.6). Como foram confeccionadas com 50% de fundente, esperava-se, portanto, uma retração mais acentuada.

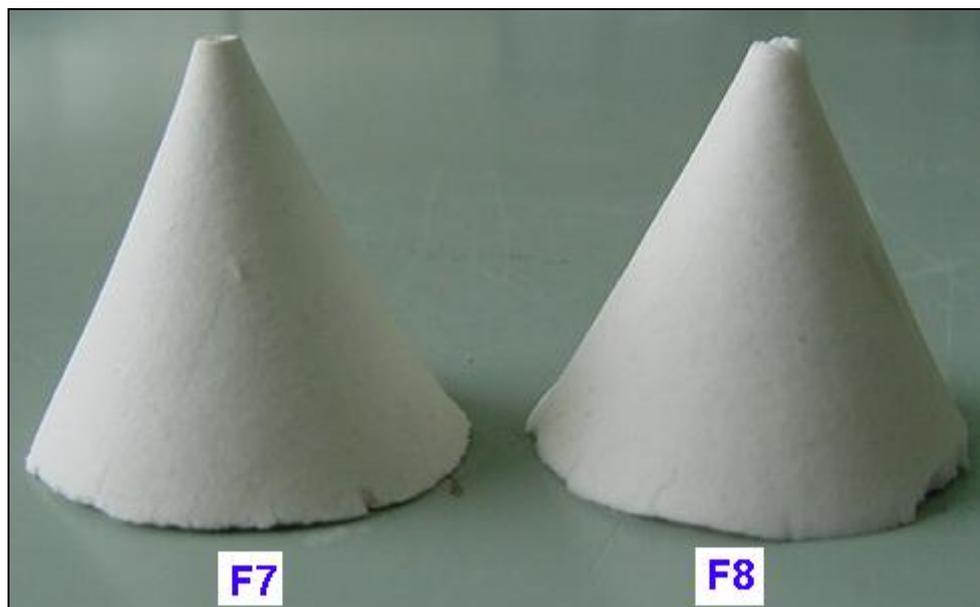


Figura 4.6: Porcelana Tradicional – Cone F7. Porcelana Pó de vidro – Cone F8.

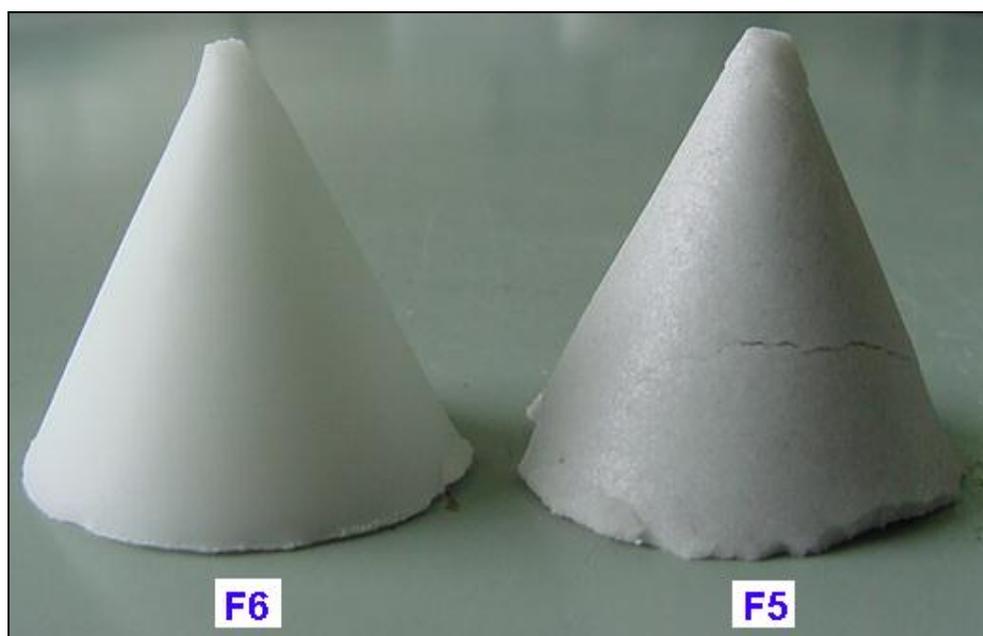


Figura 4.7: Cone F6 de 50% de quartzo e 50% de pó de vidro. Cone F5 de 50% de quartzo e 50% de feldspato.

Pode-se também ressaltar que mesmo utilizando-se uma grande quantidade de material fundente nas amostras F5 e F6 (mas também grande quantidade de refratário, como o quartzo), as peças não deformaram, já que devem ter baixa reatividade do cristal com a fase líquida formada pelo fundente, nas condições de queima empregadas neste experimento.

Portanto, o quartzo realiza um papel fundamental na estabilidade dimensional das peças cerâmicas, garantindo a resistência estrutural das mesmas.

Quando se queimou as formulações com 100% de fundente, o pó de vidro ficou disforme, deformando-se sobre o próprio peso. O cone de 100% de feldspato apresentou uma forte retração e um aspecto vitrificado (cone F2, na Figura 4.8).

No experimento demonstrado na Figura 4.8, utilizou-se o feldspato na formulação de uma porcelana representada pelo cone F7. Em outra formulação, tem-se 50% de quartzo e 50% de feldspato, para o cone F5. O cone F2 possui 100% de feldspato. Comparando-se estes cones com o cone F4 de 100% de quartzo, este mantém seu tamanho original, uma vez que o quartzo possui elevada refratariedade. O cone F2 foi o que apresentou maior retração, perdendo parcialmente o formato cônico, ou seja, deformando-se sob o próprio peso. O cone F7 apresenta uma retração significativa, enquanto o cone F5, sofreu uma retração menor, o que a princípio, pode ser explicado pela análise microestrutural.

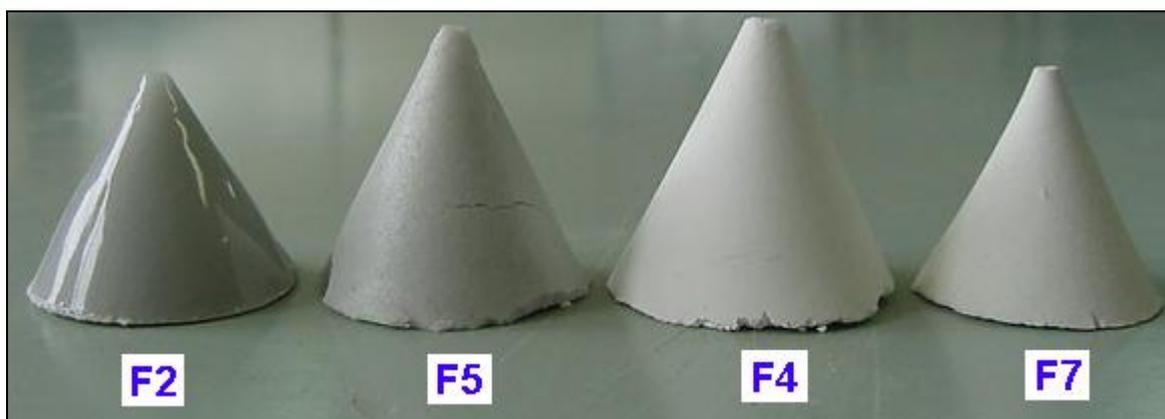


Figura 4.8: Comparação das formulações de feldspato com o cone F4 de 100% de quartzo. Cone F2: 100% feldspato. Cone F5: 50% quartzo e 50% feldspato. Cone F7: 50% caulim, 25% quartzo e 25% feldspato.



Figura 4.9: Formulação de uma porcelana onde se substitui o feldspato por quantidades progressivas de pó de vidro, conforme indicado na figura (V: pó de vidro. F: feldspato). Completa-se a formulação com quantidades constantes de 50% de caulim e 25% de quartzo.

A Figura 4.9 mostra que o feldspato pode ser totalmente substituído ou apenas parcialmente substituído pelo pó de vidro, de modo que as características de retração e cor ficam semelhantes. Assim, utilizando-se pressão de compactação manual, o tipo de fundente pouco interfere sobre a retração das peças, sendo esta determinada apenas pela presença das forças de capilaridade, independente da viscosidade (do líquido formado pelo vidro e/ou feldspato) e na ausência de significativa reação entre a fase líquida e a fase cristalina. Esta última afirmação deve ser investigada na análise da microestrutura.

4.4.2 ANÁLISE DOS CONES DE FUSÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A fim de se verificar o comportamento das formulações mostrados nas Figuras de 4.5 a 4.9, procurou-se analisar algumas amostras em microscópio eletrônico de varredura. Retirou-se uma pequena amostra de cada cone de fusão e prepara-se a mesma por brunidura e polimento, conforme o procedimento descrito no Item 4.2.10. A Figura 4.10 apresenta a microestrutura da porcelana tradicional.

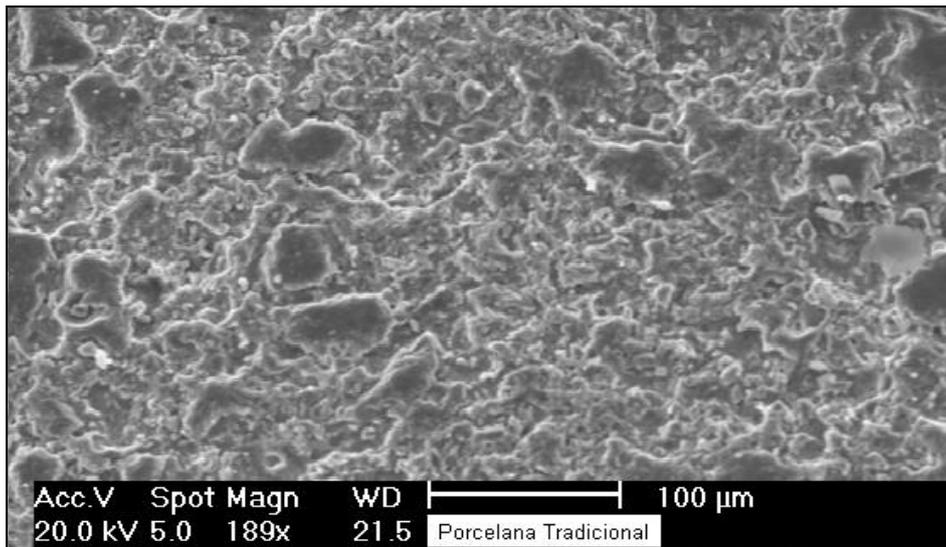


Figura 4.10: Fotomicrografia da porcelana tradicional. Taxa de queima de 300°C/hora, 6 minutos de permanência na temperatura máxima de 1280°C. Aumento de 190x.

Como pode ser visto na Figura 4.10, a microestrutura desta porcelana de feldspato apresenta uma matriz de textura irregular, composta de partículas e aglomerados de partículas, ligados por uma matriz vítrea. Pode-se constatar a presença de porosidade e trincas na matriz, já que o material é facilmente desagregado durante o polimento, de modo que muitos grãos são arrancados.

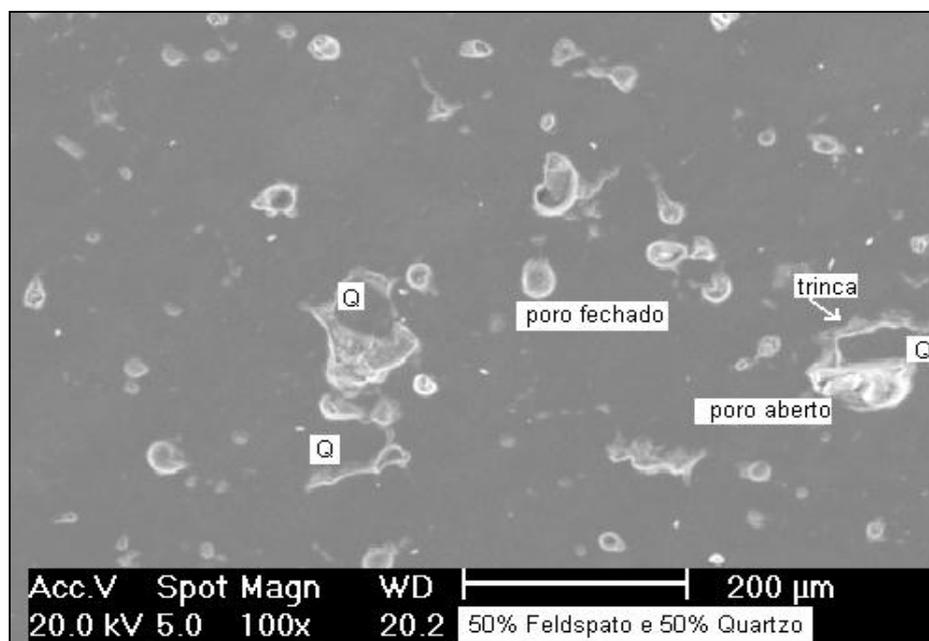


Figura 4.11: Fotomicrografia da amostra de 50% de feldspato e 50% de quartzo. Taxa de queima de 300°C/hora, 6 minutos de permanência na temperatura máxima de 1280°C. 100x.

A Figura 4.11, onde foi utilizado 50% de quartzo e 50% de feldspato, mostra que a fusão do feldspato é responsável pela formação de um vidrado, mas também pela presença de um elevado número de poros, resultante do aprisionamento de gás durante o aquecimento/resfriamento do material, formando bolhas. Este fenômeno, aqui exagerado devido a grande quantidade de fundente, é responsável pela expansão das peças, o que deve ter forte influência sobre as propriedades das mesmas, já que a porosidade afeta o módulo de elasticidade, a condutividade térmica, a resistência mecânica, entre outras propriedades.

A Figura 4.12 mostra em detalhe a união entre um poro e uma trinca, o que aumenta a concentração de tensão, diminuindo a resistência à fratura, conforme foi salientado nos estudos realizados por Oral (1983).

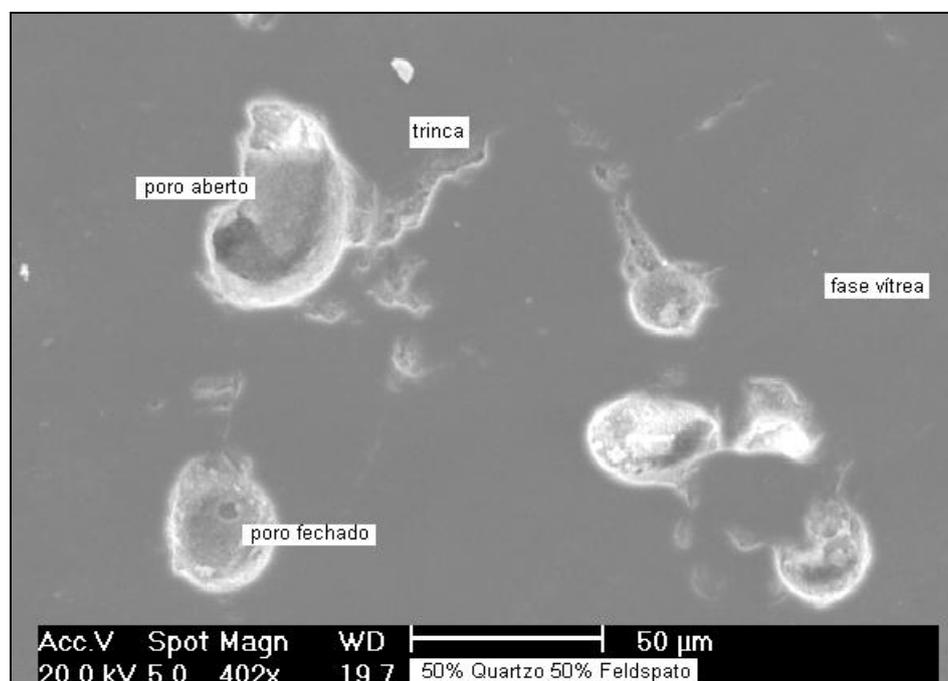


Figura 4.12: Fotomicrografia da amostra de 50% de feldspato e 50% de quartzo. Taxa de queima de 300 K/hora, 6 minutos de permanência na temperatura máxima de 1280°C. Aumento 400x.

Na Figura 4.13, apresenta-se a microestrutura da amostra de porcelana de pó de vidro (50% de caulim, 25% de quartzo e 25% de pó de vidro soda-cálcico), onde pode ser vista uma grande quantidade de fase vítrea, como demonstra a ampla área de superfície lisa. Esta parte lisa é cercada por bolhas de ar que se encontram aprisionadas na fase vítrea, podendo estar fechadas ou abertas em consequência do polimento. Na mesma figura, observa-se ainda uma trinca em volta de uma partícula de quartzo, provavelmente originada devido à diferença de expansão térmica entre a fase vítrea e o quartzo, podendo ser acentuada pela transformação polimórfica do quartzo- β a quartzo- α . Se for comparada a Figura 4.13 com a Figura 4.10, nota-se que a quantidade de fase vítrea na primeira é bem maior que na segunda, uma vez que a mesma recobre toda superfície. Portanto, neste ciclo de queima, esta característica do pó de vidro, diferencia-o como fundente, em relação ao feldspato, o que era esperado, já que a presença de maior quantidade de óxido de sódio no pó de vidro, como revelou a análise química das matérias-primas, propicia ao pó de vidro uma menor temperatura de fusão.

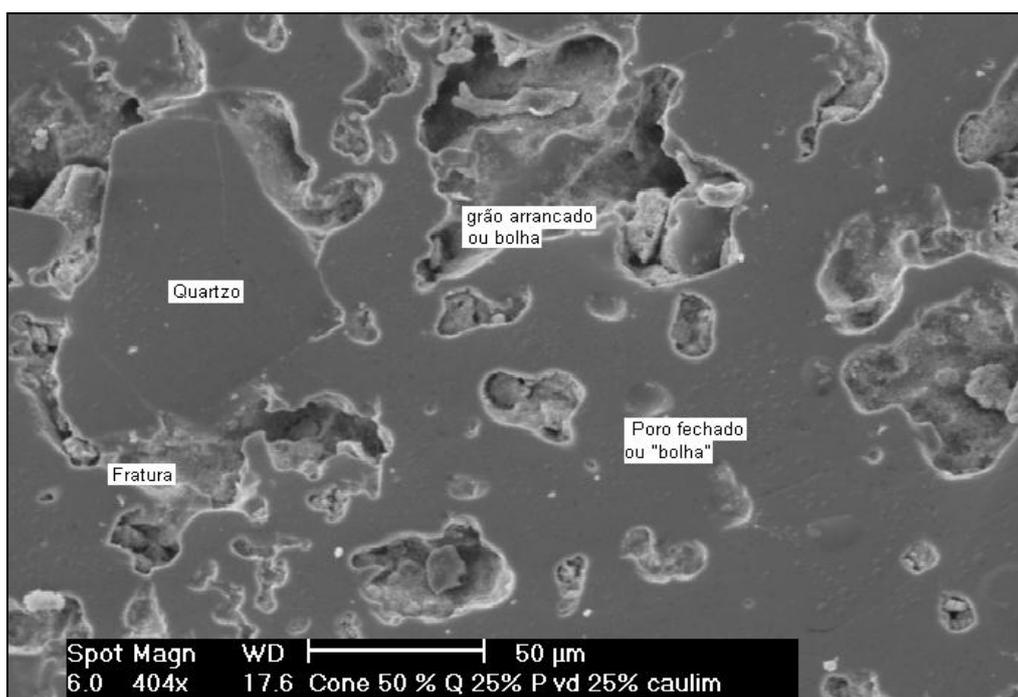


Figura 4.13: Fotomicrografia da porcelana de pó de vidro. 50% caulim, 25% quartzo e 25% de pó de vidro. Taxa de queima de 300°C/hora, 6 minutos de permanência na temperatura máxima de 1280°C (aumento: 400x).

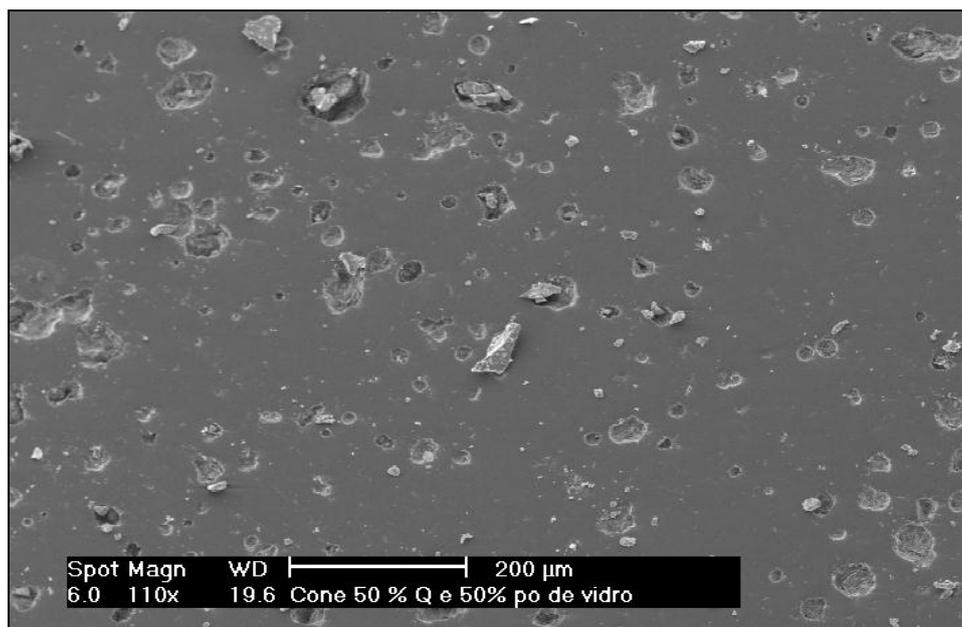


Figura 4.14: Fotomicrografia da amostra de 50% de Pó de vidro e 50% de quartzo. Taxa de queima de 300°C/hora, 6 minutos de permanência na temperatura máxima de 1280°C (aumento: 110x).

Comparando-se a Figura 4.14, de composição de 50% de quartzo e 50% de pó de vidro, com a Figura 4.12 (50% de quartzo e 50% de feldspato), nota-se que ambas possuem grande quantidade de fase vítrea que foi capaz de cobrir toda a superfície. As microestruturas diferenciam-se, no entanto, já que na Figura 4.14, tem-se maior número de poros (ou bolhas abertas pelo polimento), enquanto na Figura 4.12, nota-se uma menor quantidade de bolhas, porém de tamanho bem maior. Isto deve ser explicado pela diferença de viscosidade existente entre as duas formulações, neste caso, a viscosidade maior da formulação de feldspato, justificaria a microestrutura da Figura 4.12.

O tipo de fundente deve ser considerado com cuidado nas formulações de massas cerâmicas para porcelanas. A presença de álcalis determina a quantidade de fase vítrea. O maior poder fundente, bem como aumento da fluidez da fase líquida, no entanto, tem forte influência sobre a qualidade das peças.

Nas condições experimentais empregadas nesta etapa, o cristal de quartzo pouco reagiu, sendo também difícil de ser analisado devido ao excesso de fase vítrea. Na continuação deste trabalho, empregar-se-á métodos para retirada de fase vítrea (ataque com ácido das peças), bem como uma análise de um número maior de amostras e em diferentes posições nas amostras, portanto, fazendo-se uma análise mais detalhada da microestrutura e aprofundando-se este estudo.

4.5 OTIMIZAÇÃO DOS CORPOS SECOS

Ensaio foram realizados com o objetivo de se definir padrões experimentais que promovessem uma maior densificação dos corpos cerâmicos. Sabe-se que a densidade final pós-queima de um material cerâmico depende da distribuição granulométrica, da quantidade de água adicionada à massa, neste caso a água é o plastificante, e da pressão de compactação. Nesses ensaios, foi medida também a resistência mecânica a flexão dos corpos após prensagem e secagem.

4.5.1 OTIMIZAÇÃO DA PORCELANA TRADICIONAL

4.5.1.1 TEMPO DE MOAGEM

Num sistema triaxial, o caulim, por sua natureza, é a fração de finos, enquanto que o quartzo e o feldspato correspondem à fração de grossos e médios. O caulim utilizado foi recebido já na granulometria utilizada. O diâmetro de partícula de quartzo é limitado devido à inversão polimórfica, optando-se assim por um quartzo 100% passante na malha 325#, conforme fornecido pela indústria. O feldspato utilizado é 100% passante na malha 270#, sendo preparado por britagem, moagem e peneiramento em laboratório. Assim, procurou-se investigar o tempo de moagem (moagem a seco em moinho periquito) na mistura das três matérias-primas, preparando-se corpos-de-prova e fazendo a caracterização tecnológica dos mesmos, como forma de chegar a uma condição otimizada com vista à conformação por prensagem. Mediante resultados preliminares, constatou-se que o método adotado, além de garantir a homogeneidade de mistura (conforme análise em lupa), foi suficiente para alcançar resultados de empacotamento e resistência mecânica condizentes com o propósito das análises experimentais.

A Tabela 4.7. e a Figura 4.15 mostram a caracterização tecnológica das peças em função da variação do tempo de moagem.

Tabela 4.7: Caracterização tecnológica das amostras em diferentes tempos de moagem. Temperatura de queima de 1240°C.

<i>Tempo de moagem</i>	<i>Resistência (MPa)</i>	<i>Porosidade (%)</i>	<i>Absorção de água (%)</i>	<i>Retração Linear (%)</i>	<i>Densidade (g/cm³)</i>	<i>Perda ao Fogo (%)</i>
20min	20,29	22,39	11,23	5,43	1,99	6,67
40min	27,92	20,28	9,81	6,63	2,07	6,60
80min	26,18	18,34	8,76	7,38	2,09	6,71

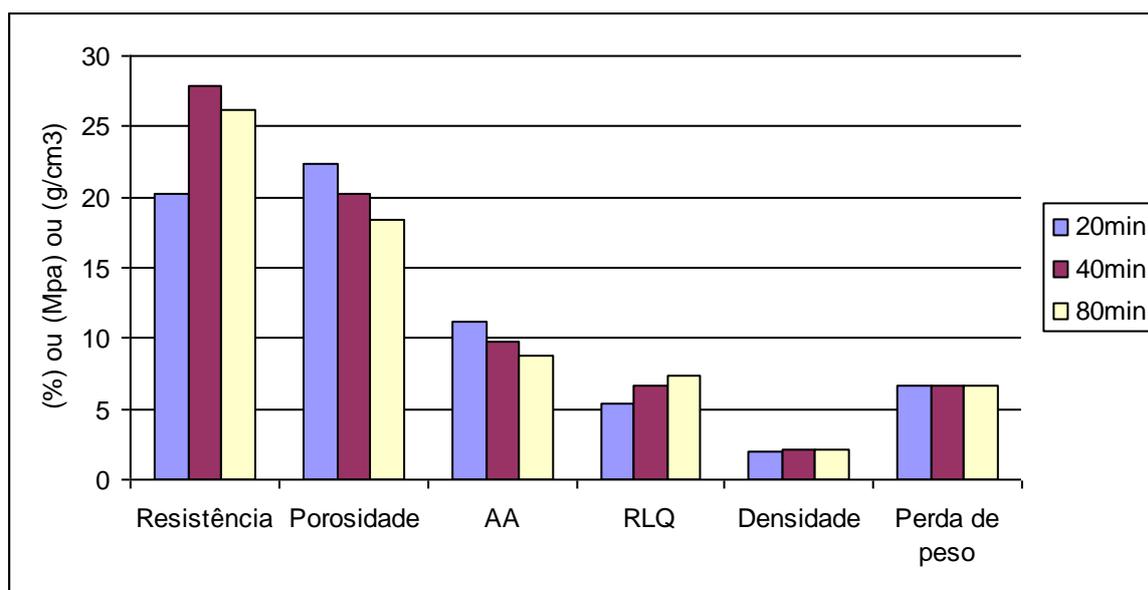


Figura 4.15: Caracterização tecnológica das amostras em diferentes tempos de moagem. Temperatura de queima de 1240°C. Teor de água da massa de 10% em peso. Pressão de compactação de 25 MPa.

A análise dos dados da Tabela 4.7, cuja tendência é mais bem visualizada na Figura 4.15, mostra que há um ganho significativo de resistência mecânica quando se aumenta o tempo de moagem de 20 minutos para 40 minutos, enquanto que o aumento para 80 minutos não justifica a perda de tempo que o mesmo demanda. Em termos de gresificação, há uma tendência à diminuição da absorção da água e da porosidade, enquanto há um aumento da retração linear, com o aumento do tempo de moagem. A partir de 40 minutos de moagem, a densidade final varia muito pouco. Assim, adotou-se o tempo de moagem de 40 minutos para se testar os teores de umidificação da massa e pressão de compactação.

4.5.1.2 PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO E TEOR DE UMIDADE

Variando-se a pressão de compactação e o teor de umidade é possível chegar a várias combinações em termos de densidade dos corpos secos. Com o objetivo de se obter uma densidade a seco máxima, variou-se tanto o teor de água adicionado à massa e a pressão de compactação, verificando-se qual fator estava atuando mais sobre a densidade. A Figura 4.16 mostra estes resultados.

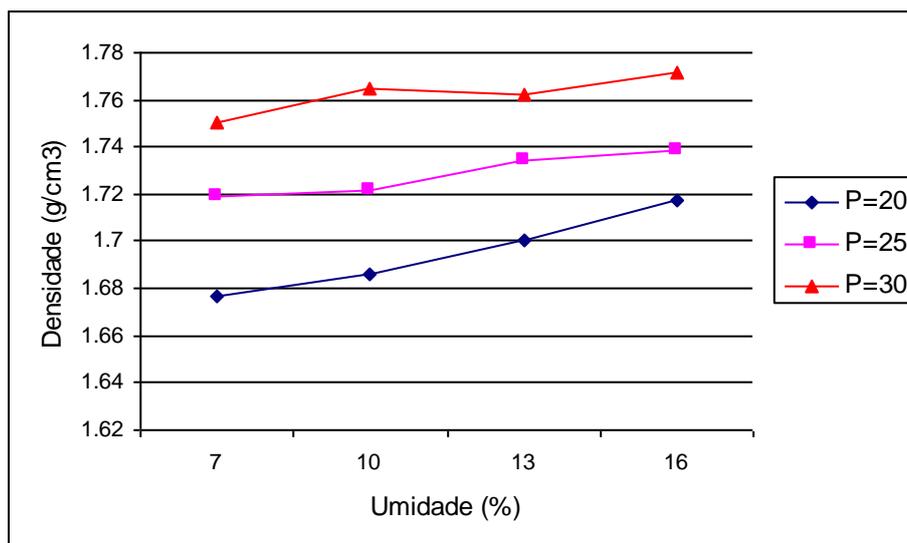


Figura 4.16: Densidade da porcelana tradicional após prensagem e secagem em relação a umidade adicionada à massa e à pressão de compactação (P em MPa).

Como pode ser visto na Figura 4.16, a pressão de compactação é o fator que mais influencia a densidade, não se obtendo o nível de densificação da condição de menor teor de umidade para a pressão $P = 30$ MPa, mesmo com maiores teores de umidade para as pressões $P = 20$ MPa e $P = 25$ MPa. A partir do teor de 10 % de umidade, para a pressão de 30 MPa, o aumento de densidade a seco em relação ao incremento do teor de água, não é significativo. Baseando-se nestes resultados, variou-se a pressão de compactação, mantendo o nível de água em 10%, cujos resultados são mostrados na Figura 4.17.

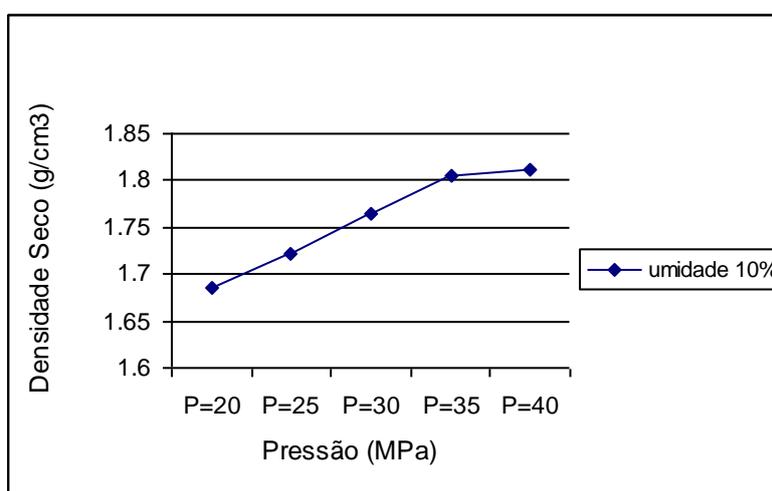


Figura 4.17: Densidade da porcelana tradicional, após prensagem e secagem, relação à pressão de compactação para uma massa com 10% umidade.

A densidade aumenta linearmente até a pressão de 35 MPa, porém na pressão de 40 MPa o aumento já é muito pequeno, como mostra a Figura 4.17. Assim, para um teor de 10%

em peso adicionado à massa, esta condição de pressão é suficiente para promover uma densidade a seco de $1,80 \text{ g/cm}^3$.

4.5.1.3 RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Os resultados de resistência mecânica à flexão das peças prensadas e secas são apresentados na Figura 4.18.

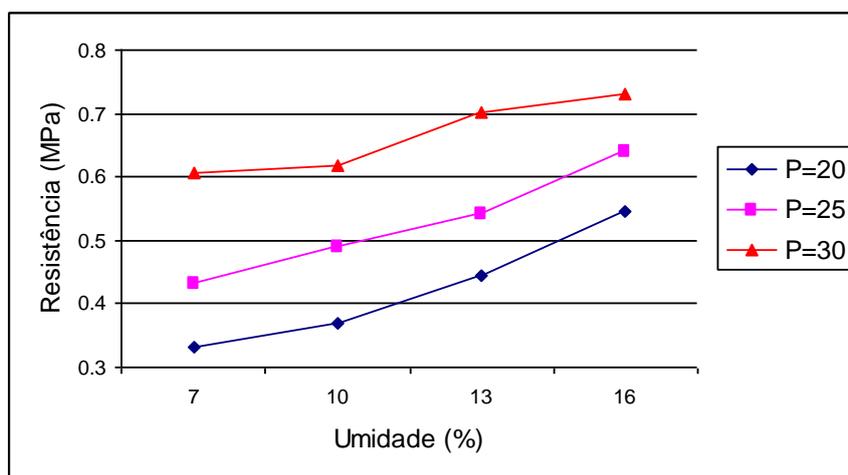


Figura 4.18: Resistência mecânica à flexão da porcelana tradicional, após prensagem e secagem, relação à umidade e à pressão de compactação (P em MPa).

Observando-se os resultados da Figura 4.18, constata-se que a resistência mecânica à flexão segue um comportamento próximo ao da densidade, mostrado na Figura 4.16, aumentando com o aumento da pressão e da umidade. Entretanto, o incremento da umidade é mais significativo neste caso, mostrando uma tendência a aumentar a resistência. Seguindo o procedimento anterior, para uma mesma umidade, variou-se a pressão de compactação, como mostra a Figura 4.19.

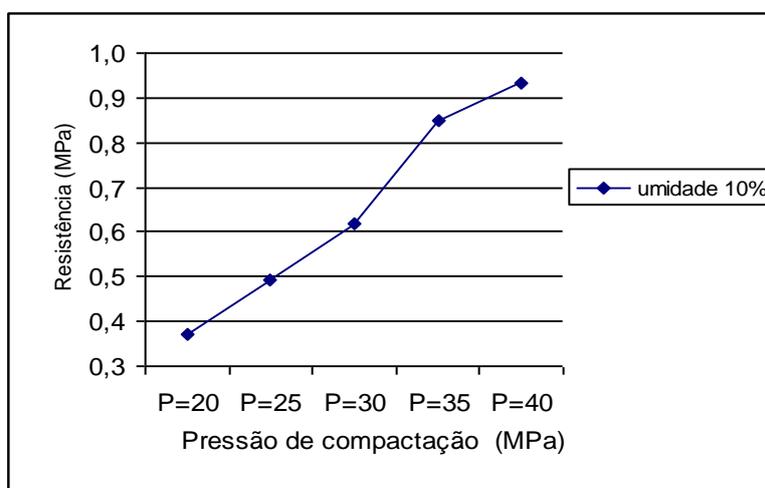


Figura 4.19: Resistência mecânica à flexão da porcelana tradicional em relação à pressão de compactação para uma massa com 10% umidade.

A resistência mecânica à flexão dos corpos secos sofre grande influência da pressão de compactação, de acordo com a Figura 4.19. Sabe-se que a resistência a seco é importante para garantir o manuseio das peças no laboratório ou na indústria, condição mais crítica. Por outro lado, reduzir a quantidade de água adicionada à massa, significa uma redução de tempo e custo na secagem. Portanto, a resistência mecânica deve ser apenas suficiente para garantir a integridade das peças, não havendo a necessidade de se maximizar este parâmetro. Face a isto, escolheu-se a condição de 10% de umidade e pressão de compactação de 35 MPa para os testes experimentais neste trabalho.

4.5.2 OTIMIZAÇÃO DA PORCELANA DE PÓ DE VIDRO

4.5.2.1 DENSIDADE

Nesta parte do experimento, o objetivo não era maximizar a densidade dos corpos secos, mas sim encontrar a condição experimental que levasse à mesma densidade a seco dos corpos de porcelana tradicional, ou seja, densidade de $1,80 \text{ g/cm}^3$. Utilizou-se o pó de vidro passante na malha 270 ABNT e o mesmo tempo de moagem de 40 minutos da porcelana tradicional.

Os resultados de densidade com a variação da umidade da massa e a pressão de compactação podem ser vistos na Figura 4.20.

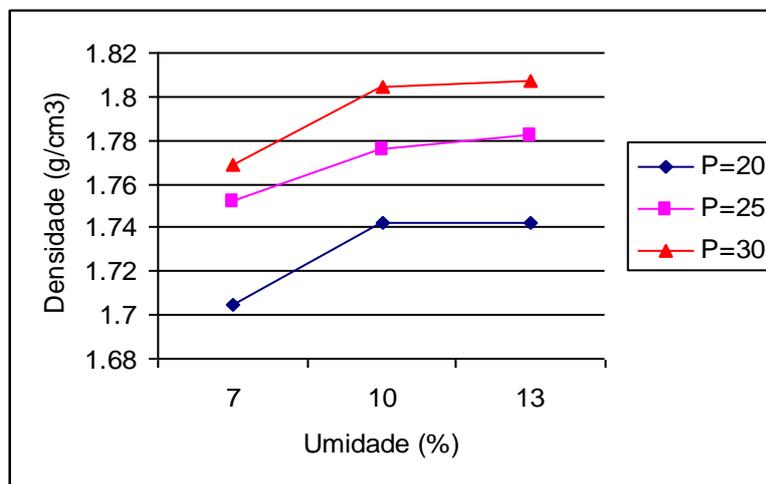


Figura 4.20: Densidade a seco dos corpos secos em relação à umidade adicionada à massa e a pressão de compactação (P em MPa).

Os resultados experimentais expressos na Figura 4.20 indicam que a densidade de $1,80 \text{ g/cm}^3$ pode ser obtida para a condição de 10% de umidade e pressão de 30 MPa.

4.5.2.2 RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Os resultados da resistência mecânica à flexão em função da umidade da massa e pressão de compactação são apresentados na Figura 4.21.

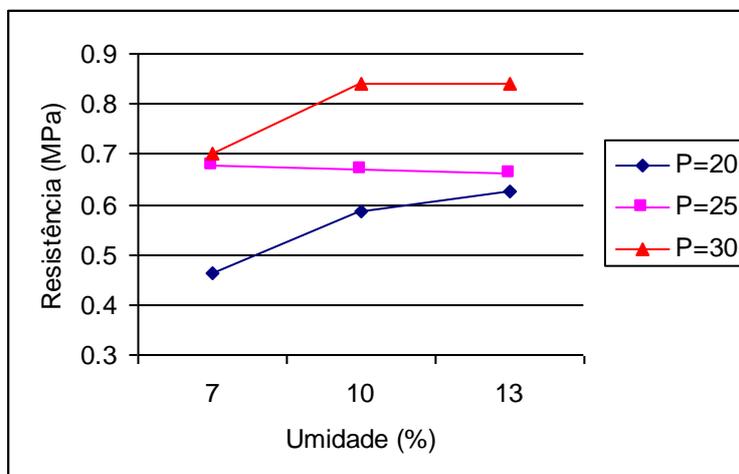


Figura 4.21: Resistência mecânica à flexão dos corpos secos em relação à umidade adicionada à massa e à pressão de compactação (P em MPa).

Para a condição de 10% de umidade e pressão de 30 MPa, onde a densidade de $1,80 \text{ g/cm}^3$ foi alcançada, chegou-se a uma resistência mecânica à flexão de 0,84 MPa, bastante próxima à da porcelana tradicional (0,85 MPa).

Portanto, mediante os dados obtidos, pode-se realizar análises comparativas entre as duas formulações, porcelana tradicional e porcelana com pó de vidro, com a certeza que o procedimento experimental na produção das amostras secas garantirá a integridade das peças produzidas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PROPRIEDADES DAS PORCELANAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA

Neste item, são comparadas propriedades tecnológicas das porcelanas com formulação tradicional e as obtidas utilizando pó de vidro como fundente, em função da temperatura de queima a que foram submetidas. O procedimento experimental foi padronizado quanto ao tempo de moagem das matérias-primas, à umidade e à pressão de conformação conforme os resultados dos Itens 4.4 e 4.5. Empregou-se a taxa de queima de 150°C/h e patamar de queima de 30 minutos, tempo em que a amostra permanece na temperatura final. Assim, a única variável foi a temperatura máxima a que a amostra foi submetida.

5.1.1 PORCELANA TRADICIONAL

A formulação investigada neste trabalho, a qual se denominou porcelana tradicional, consiste de uma composição que é básica para a indústria cerâmica. A proporção da batelada foi de 50% de caulim, 25% de feldspato potássico e 25% de quartzo, utilizando-se 10% de umidade na massa e pressão de compactação de 35 MPa. As temperaturas de queima escolhidas foram 1200°C, 1240°C, 1280°C, 1320°C, 1340°C, 1380°C e 1420°C, com bases nos dados obtidos na literatura e no próprio desenvolvimento experimental deste trabalho.

I) CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DA PORCELANA TRADICIONAL

Os resultados obtidos (média de 10 medidas) na caracterização tecnológica das amostras são apresentados separadamente, a fim de se mostrar a influência de cada temperatura sobre cada propriedade. A Tabela 5.1 apresenta os dados de caracterização das peças verdes e após secagem. O parâmetro mais importante desta tabela é a densidade a seco das amostras, pois estes valores devem ser próximos para a futura comparação das peças queimadas, nas diversas temperaturas de queima. O valor de retração após secagem significa que houve uma pequena expansão, para todas peças, o que acontece em formulações que não incluem argilas plásticas. Embora se tenha utilizado umidade de conformação da massa de

10%, a perda de peso foi de aproximadamente 5%. Como a umidade restante é um valor muito alto para ficar absorvido, conclui-se que durante o processo de conformação ocorre uma significativa perda de umidade, já que as peças são prensadas, cominuídas, peneiradas e prensadas novamente.

Tabela 5.1: Propriedades das amostras de porcelana tradicional antes da queima.

<i>Amostra para as Temperaturas (°C)</i>	<i>Dens. verde (g/cm³)</i>	<i>Dens. seco (g/cm³)</i>	<i>Retração secagem (%)</i>	<i>Perda de peso Secagem (%)</i>
1200	1,87	1,77 ^{0,018}	-0,15	4,39
1240	1,89	1,78 ^{0,010}	-0,22	5,35
1280	1,88	1,78 ^{0,010}	-0,18	5,33
1320	1,90	1,78 ^{0,008}	-0,06	6,18
1340	1,95	1,83 ^{0,004}	-0,20	5,32
1380	1,91	1,80 ^{0,011}	-0,22	4,18
1420	1,93	1,83 ^{0,013}	-0,16	4,56

obs: os números sobrescritos representam o desvio padrão.

A Tabela 5.2 apresenta os dados da caracterização tecnológica após a queima. Esses dados são plotados em conjunto na Figura 5.1. Pode-se facilmente visualizar que todas essas propriedades ficam otimizadas em torno de 1340°C. Nesta temperatura, obteve-se o maior módulo de ruptura, o que permite inferir que a maior resistência mecânica é obtida nas condições de maior retração e densidade, e de baixa absorção de água e baixa porosidade aparente.

Tabela 5.2: Porcelana tradicional: caracterização tecnológica em relação à temperatura de queima.

<i>Temperaturas de queima (°C)</i>	<i>Perda de massa (%)</i>	<i>Retração (%)</i>	<i>Absorção de água (%)</i>	<i>Porosidade aparente (%)</i>	<i>Densidade aparente (g/cm³)</i>	<i>Carga (N)</i>	<i>MOR (MPa)</i>
1200	7,4	8,2	5,50 ^{0,96}	12,2	2,22 ^{0,03}	1340	24 ^{2,6}
1240	7,3	10,2	2,60 ^{0,30}	6,0	2,35 ^{0,01}	1170	28 ^{1,5}
1280	7,4	11,5	1,50 ^{0,20}	3,7	2,41 ^{0,02}	1680	36 ^{3,5}
1320	7,4	12,2	0,46 ^{0,08}	1,1	2,47 ^{0,01}	1780	38 ^{3,5}
1340	7,3	12,2	0,34 ^{0,17}	0,84	2,48 ^{0,01}	1919	46 ^{2,5}
1380	7,37	11,74	0,22 ^{0,097}	0,54	2,42 ^{0,01}	1736	41 ^{4,7}
1420	7,61	7,25	0,59 ^{0,098}	1,28	2,16 ^{0,02}	1586	25 ^{3,1}

obs: os números sobrescritos equivalem ao desvio padrão.

Se forem comparados os dados referentes às temperaturas de 1200°C e 1420°C, percebe-se que as resistências mecânicas de ambas amostras são praticamente iguais, ao passo

que a absorção de água do primeiro é 12%, enquanto a do segundo é de 0,59%. Isto prova que a correlação entre resistência mecânica e absorção de água nem sempre é um bom argumento, pois uma baixa resistência pode ser encontrada mesmo para um baixo valor de absorção de água. O mesmo ocorre para a porosidade aparente. Os valores de retração linear e densidade são os que melhor se relacionam com a resistência mecânica. Então, quanto maior a densificação de um corpo, maior será a resistência mecânica, sendo que a temperatura de máxima densidade deve ser bastante próxima a de maior resistência mecânica.

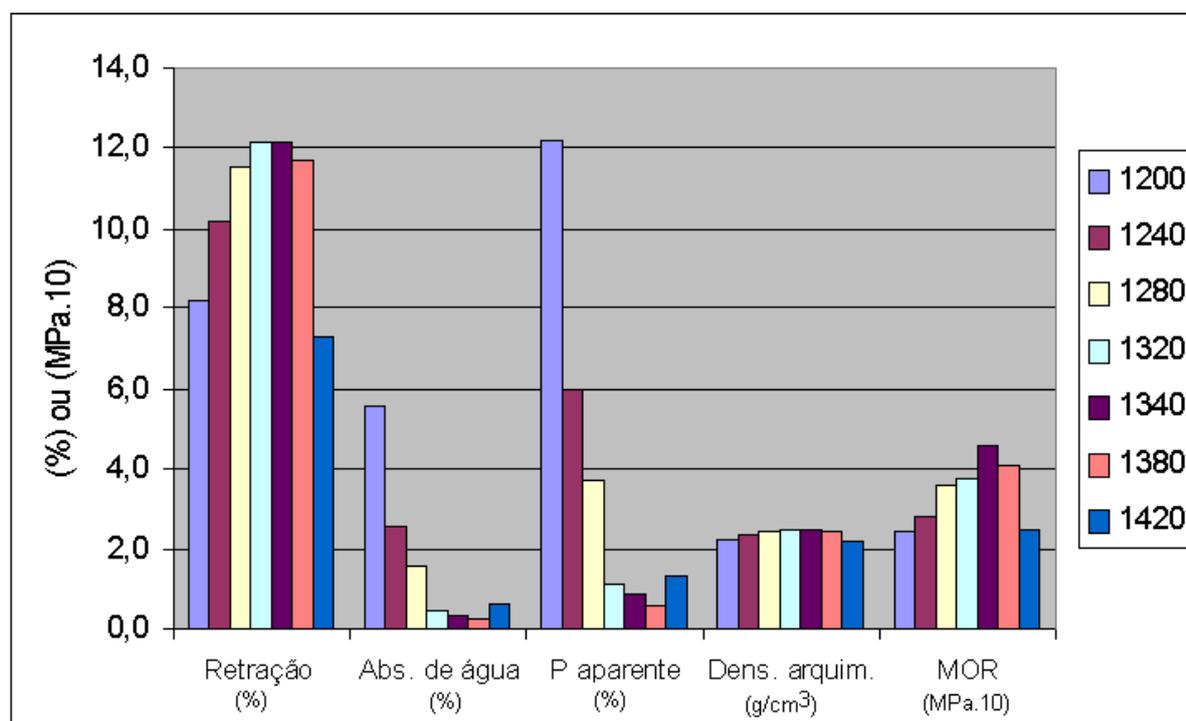


Figura 5.1: Caracterização tecnológica da porcelana tradicional.

Os resultados da caracterização tecnológica após queima são discutidos a seguir. As Figuras de 5.2 a 5.6 apresentam os gráficos correspondentes de maneira individualizada.

A) CURVA DE GRESIFICAÇÃO: ABSORÇÃO DE ÁGUA E RETRAÇÃO LINEAR

A elevação da temperatura de queima reflete diretamente na diminuição da absorção de água das peças, ou seja, no fechamento da porosidade aberta. Isto é um comportamento típico de materiais ricos em silicatos que formam fase vítrea, cuja proporção é relacionada com a temperatura de queima. Nas temperaturas de 1320°C, 1340°C e 1380°C, como

demonstra a Figura 5.2, obteve-se os menores índices de absorção de água, 0,46%, 0,34% e 0,22%, respectivamente. O comportamento da curva se aproxima de uma parábola da qual pode-se obter um ponto mínimo bastante próximo da temperatura de 1360°C (na parametrização da curva, obteve-se um coeficiente de correlação polinomial da ordem de $R^2 = 0,98$), portanto, a temperatura de 1380°C representaria a parte ascendente da curva, podendo ser confirmada esta tendência na análise da microestrutura. Para as temperaturas mencionadas, os valores de absorção já se enquadram nos índices recomendados nas normas de porcelanatos: valores menores que 0,5%.

A queima em temperaturas mais elevadas que 1380°C causa o aumento da absorção de água, chegando a cerca de 0,6% em 1420°C, não justificando, assim, o processamento nesta temperatura. Este aumento de porosidade é explicado na literatura como consequência da decomposição de sais e óxidos, permitindo que elementos mais voláteis saiam da peça. É amplamente relatado por vários autores [Riley, 1951; Kobayashi, 1992; Carty, 1999] a decomposição do óxido férrico, liberando o oxigênio gasoso. No caminho de saída, o O_2 que possui um volume molar considerável, definiria um poro aberto na peça. Outros gases e vapores permanecem retidos na fase vítrea formando a porosidade fechada, provavelmente, porque a pressão interna não foi suficiente para vencer a viscosidade. Esta quantidade, no entanto, só pode ser determinada pela porosidade fechada.

A Figura 5.2 mostra que com a elevação de temperatura a retração linear aumenta, até atingir o valor máximo de 12,2% na temperatura de 1320°C, permanecendo no mesmo valor de retração em 1340°C e praticamente inalterado, cerca de 11,7%, em 1380°C. A retração linear é uma consequência da quantidade de líquido formado, de modo que a força capilar aproxima as partículas. Assim, a quantidade de líquido formado em temperaturas baixas como a 1200°C, não é suficiente para a chegar a retração máxima da peça. O declínio do percentual de retração após uma determinada temperatura significa o inchamento da peça, como consequência do aprisionamento de gás na fase vítrea. Isto explica a baixa retração de 7,25% na temperatura de 1420°C.

Cruzando-se as informações de absorção de água e retração linear tem-se a curva de gresificação (Figura 5.2). Esta mostra que a utilização desta formulação permite um amplo intervalo de queima, dentro do qual, produzir-se-iam peças de propriedades semelhantes. A diferença de absorção de água e retração linear nas peças queimadas entre as temperaturas de 1320°C e 1380°C é de 0,24% e 0,46%, respectivamente. Isto é bastante conveniente para os

sistemas de queima de forno túnel, onde a temperatura da zona próxima da parede e do centro pode possuir uma forte variação, o que acarreta sérias diferenças de tamanho, prejudicando a qualidade das peças.

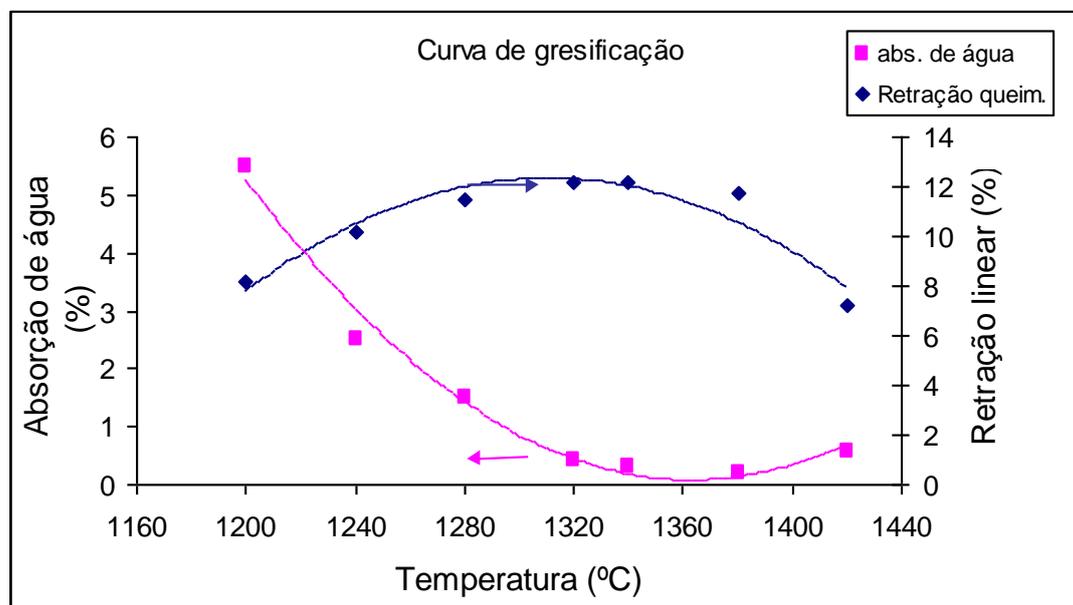


Figura 5.2: Curva de gresificação (absorção de água e retração linear) da porcelana tradicional.

B) POROSIDADE APARENTE

A porosidade aparente dá a relação entre o volume ocupado pelos poros abertos pelo volume total ocupado pelo sólido. Ela segue, portanto, um comportamento semelhante à curva de absorção de água, que representa o aumento de peso do material úmido em relação ao seco. Assim, na Figura 5.3, pode ser visto que a porosidade aparente chega a valores baixos na faixa de temperatura de 1320-1380°C. Para valores superiores a 1400°C a porosidade aparente tende a aumentar.

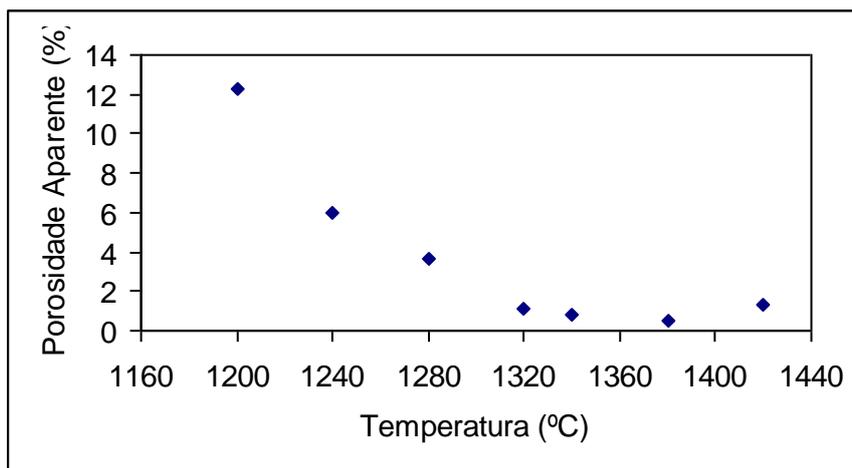


Figura 5.3: Variação da porosidade aparente com a temperatura de queima da porcelana tradicional.

C) DENSIDADE

A densidade de uma peça está relacionada com a retração que as peças sofreram durante a queima, diminuindo o volume das mesmas, já que a perda de massa durante a queima é praticamente a mesma para todas as temperaturas. A Figura 5.4 mostra que os valores de densidade máxima coincidem com as mesmas temperaturas que ocorreram as maiores retrações. Assim, tem-se a densidade de $2,47 \text{ g/cm}^3$ para 1320°C e $2,48 \text{ g/cm}^3$ para 1340°C , diminuindo um pouco para $2,42 \text{ g/cm}^3$ na temperatura de 1380°C , e diminuindo bastante para $2,16 \text{ g/cm}^3$ em 1420°C .

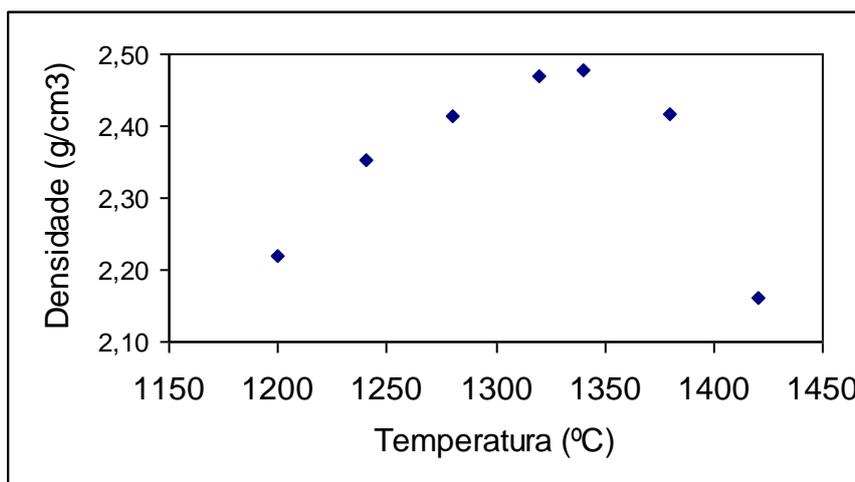


Figura 5.4: Variação da densidade com a temperatura de queima da porcelana tradicional.

D) MÓDULO DE RUPTURA (MOR)

A resistência mecânica das peças, ensaiadas por flexão a quatro pontos, cresce com aumento da temperatura. Esta relação é explicada pela sinterização das peças que forma um vidro de elevada resistência que une as partículas com a conseqüente redução de porosidade. Assim, em baixas temperaturas, a quantidade de vidro é insuficiente e as partículas ainda estão fracamente ligadas. Por conseguinte, na temperatura de 1200°C, o módulo de ruptura é de apenas 24 MPa. Em 1280°C, a resistência sobe para 36 MPa, sendo que esta tendência é mostrada na Figura 5.5 até 1340°C, quando se obtém a resistência máxima de 46 MPa. O incremento de temperatura a partir deste ponto reduz a resistência mecânica, de modo que em 1420°C seja apenas de 25 MPa, retornando ao mesmo patamar da temperatura de 1200°C, quando o corpo não está plenamente sinterizado.

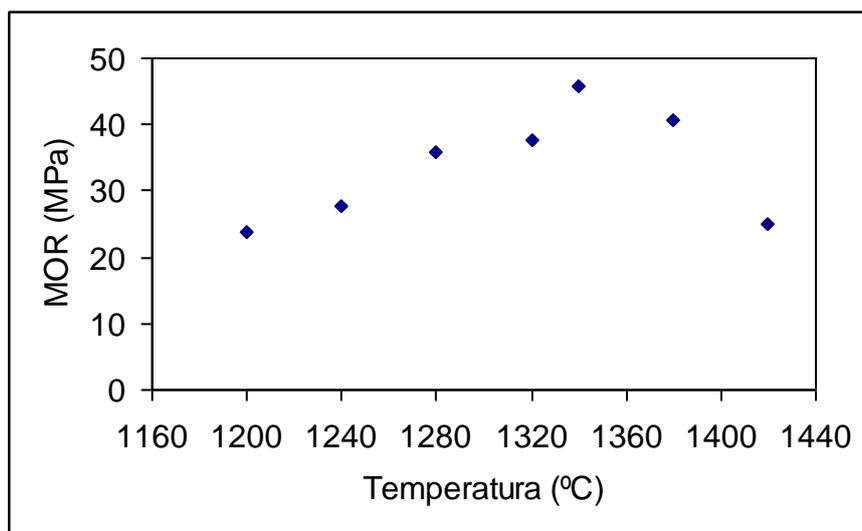


Figura 5.5: Variação da resistência mecânica com a temperatura de queima da porcelana tradicional.

A porosidade diminui a resistência mecânica, pois ocorre a diminuição de massa na seção transversal e os poros são concentradores de tensões (Callister, 2000). No entanto, a resistência mecânica não acompanhou diretamente a quantidade de porosidade, de modo que o maior MOR foi encontrado em 1340°C, enquanto a menor porosidade aparente foi obtida em 1380°C. Algumas suposições podem ser formuladas a respeito deste comportamento. Primeiro, quando a peça é queimada, a parte externa (casca) fica “mais” queimada, selando a peça, o que leva a porosidade aparente próximo a zero, mas a porosidade interna não é mais

considerada no método de medição de porosidade aparente. Neste caso, é preciso um parâmetro para determinar a porosidade fechada e correlacioná-la com a resistência mecânica. Segundo, deve-se considerar a presença de fases cristalinas que contribuem para o aumento da energia específica de superfície. Estas suposições devem ser elucidadas com a análise da microestrutura.

E) PERDA DE PESO

A perda de peso em decorrência da queima é apresentada na Figura 5.6. Como pode ser notada nesta figura, a perda de peso é aproximadamente constante, em um valor próximo a 7,4%, para todas as amostras, com exceção para a temperatura de queima de 1420°C, que obteve um valor de 7,6%. Poder-se-ia supor que nesta temperatura mais elevada houve uma maior perda de voláteis, mas isto não pode ser relacionado com as propriedades das peças, pois se trata de uma diferença bastante pequena em relação ao erro experimental e a influência de outros fatores, como a umidade atmosférica.

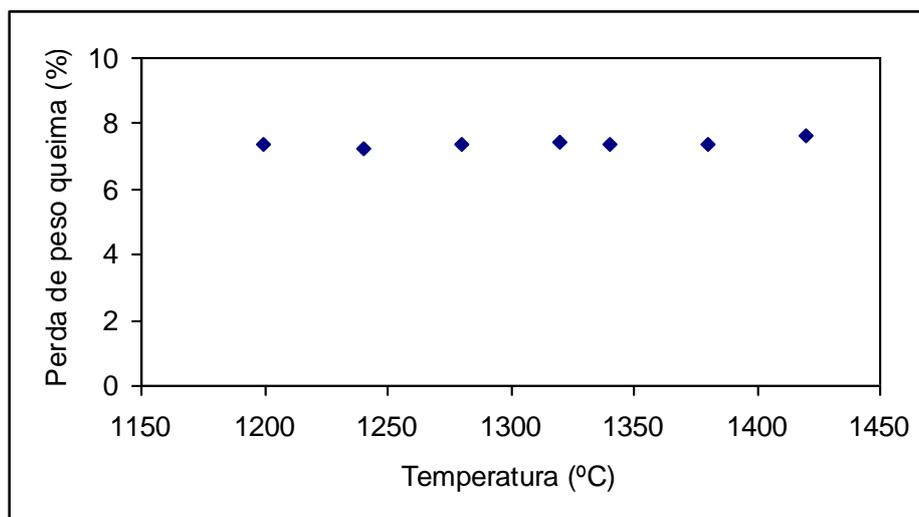


Figura 5.6: Variação da perda de peso com a temperatura de queima da porcelana tradicional.

II) COR DE QUEIMA DA PORCELANA TRADICIONAL

A Figura 5.7 mostra que o baixo teor de óxidos contaminantes permite a obtenção de uma tonalidade branca na massa cerâmica, típico de porcelana. A cor acizentada do cone de fusão, não prejudica a cor final das peças. Não ocorre uma variação significativa na cor dos corpos-de-prova, com a mudança da temperatura de queima. A amostra em 1200°C mostrou maior alvura, que diminui um pouco com aumento da formação de fase vítrea, mas permanecendo estável a partir de 1240°C.

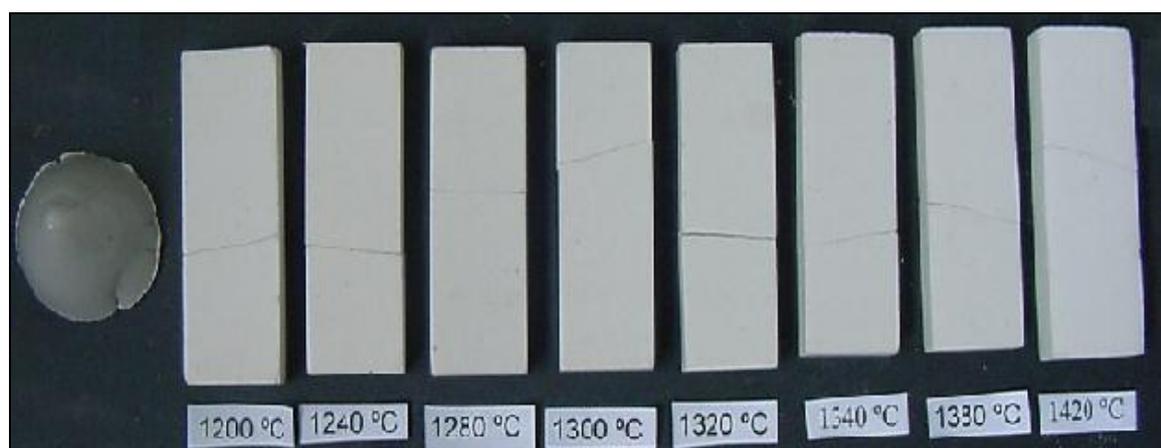


Figura 5.7: Porcelana tradicional: cone de fusão do fundente feldspato e corpos-de-prova da massa formulada.

A Figura 5.8 mostra as peças em contraste com um fundo branco. O aspecto do interior da peça pode ser observado, mostrando ser bastante homogêneo.

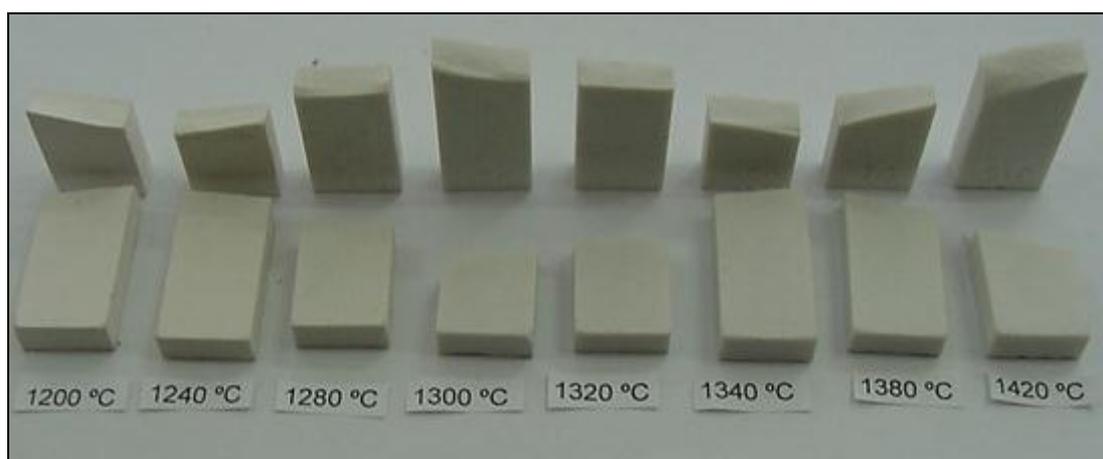


Figura 5.8: Porcelana tradicional: corpos-de-prova da massa formulada.

III) ANÁLISE MICROESTRUTURAL DA PORCELANA TRADICIONAL

A microestrutura da porcelana tradicional foi investigada por três diferentes metodologias: i) amostras sem ataque químico; ii) amostras com ataque químico e iii) por microsonda EDX. As amostras foram queimadas a diferentes temperaturas de 1200°C a 1420°C, com patamar de 30 minutos e taxa de aquecimento de 150°C/h.

A área analisada dos corpos-de-prova pode corresponder à superfície (1) ou à seção transversal (2) (Figura 5.9). Nesta análise inicial, apresentam-se principalmente imagens da região transversal, embora simultaneamente observou-se também a superfície. Em outras análises, recorre-se apenas a imagens da superfície.

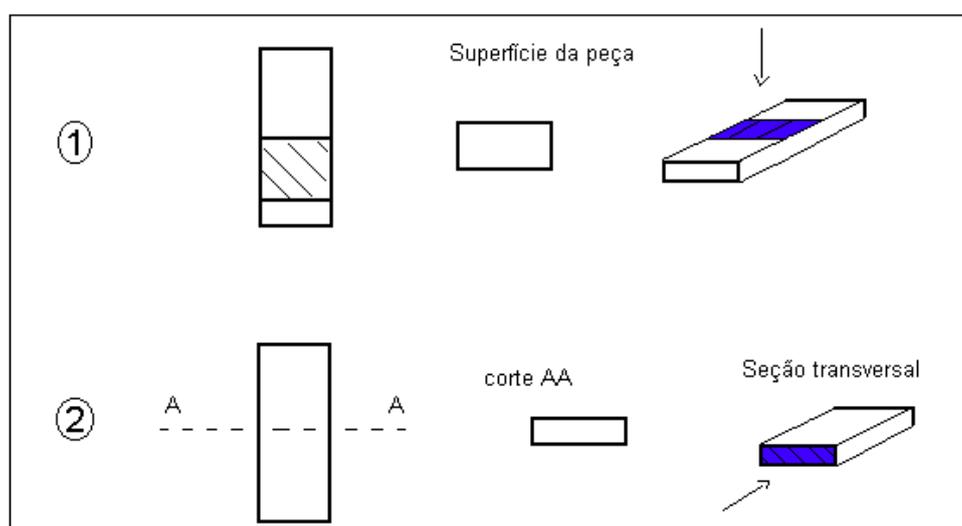


Figura 5.9: Área analisada dos corpos-de-prova: superfície (1) ou seção transversal (2).

III-1) MICROESTRUTURA SEM ATAQUE QUÍMICO

A microestrutura da porcelana tradicional foi investigada para as amostras queimadas e preparadas por brunidura e polimento. Nenhum processamento químico foi utilizado que promovesse alterações da fase vítrea.

De um modo geral, a análise da microestrutura da porcelana tradicional revelou a presença de partículas de quartzo e mulita, fase vítrea, poros, trincas e bolhas de gás aprisionadas na fase vítrea. Tanto as partículas de quartzo quanto os poros ou bolhas variam de tamanho e quantidade, conforme a temperatura de queima.

Na microestrutura da amostra queimada a 1200°C (Figura 5.10), observa-se uma textura ainda irregular. Embora a vitrificação já seja expressiva, possivelmente, não seja

suficiente para envolver todas as partículas mais refratárias da amostra. No lado direito da Figura 5.10, com um aumento de 500x, fica clara a presença de porosidade aberta.

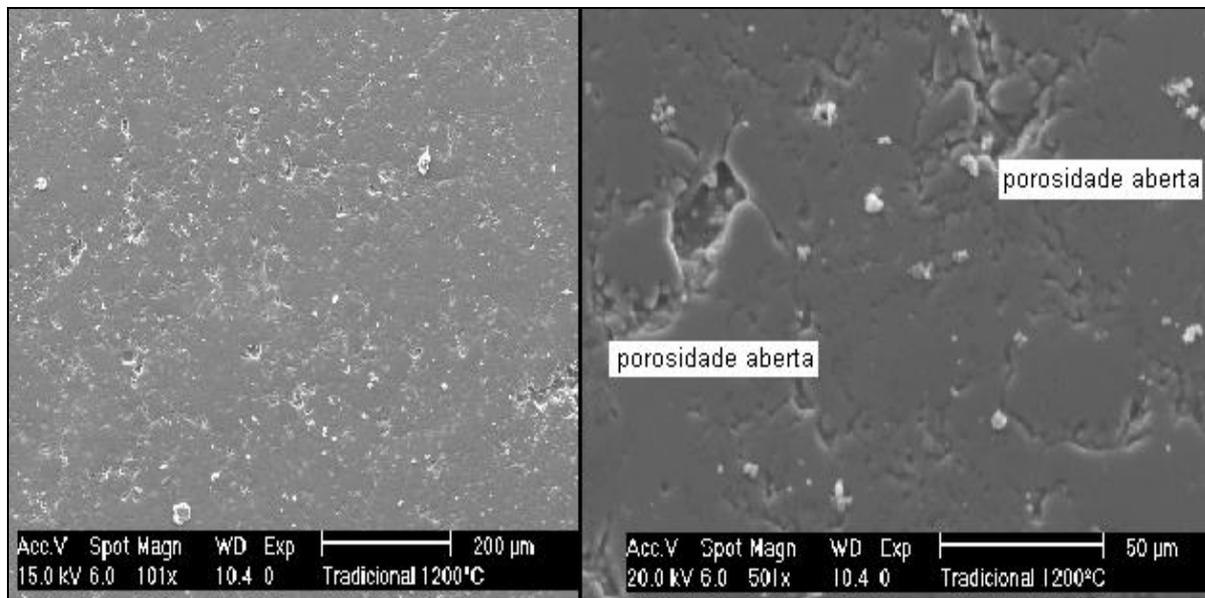


Figura 5.10: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da seção transversal da amostra queimada a 1200°C. Aumento de 100x à esquerda e 500x à direita.

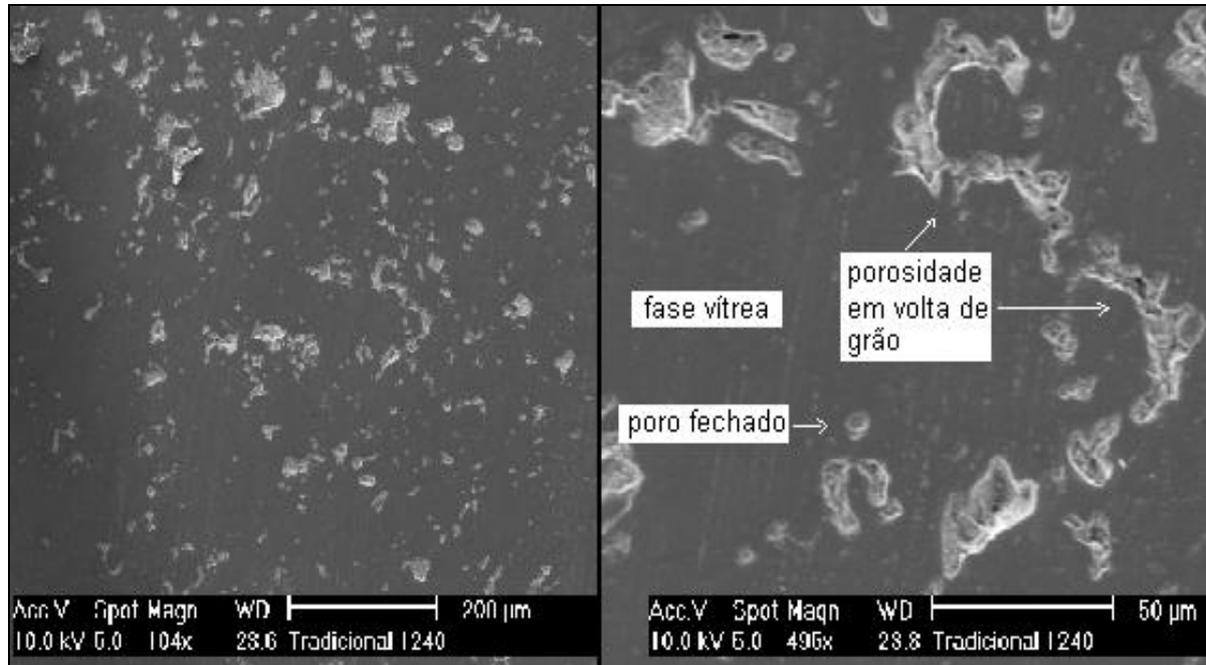


Figura 5.11: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da seção transversal da amostra queimada a 1240°C. Aumento de 100x à esquerda e 500x à direita.

Com o aumento da temperatura de queima para 1240°C (Figura 5.11), nota-se uma textura lisa típica de fase vítrea, intercalada por irregularidades (aumento de 100x). Estas tratam-se de porosidade ou trincas na fase vítrea em volta de partículas cristalinas, uma consequência típica de materiais de diferente coeficiente de expansão térmica. A análise com aumento de 500x no lado direito da Figura 5.11, revela também a presença de poros fechados.

As Figuras 5.12 e 5.13 apresentam a microestrutura das amostras queimadas a 1280°C e 1340°C, respectivamente. Na temperatura de 1340°C (Figura 5.13), constatou-se que a amostra apresenta uma porosidade menor do que a amostra queimada a 1280°C, provavelmente pela maior reação entre o líquido formado e a fase cristalina.

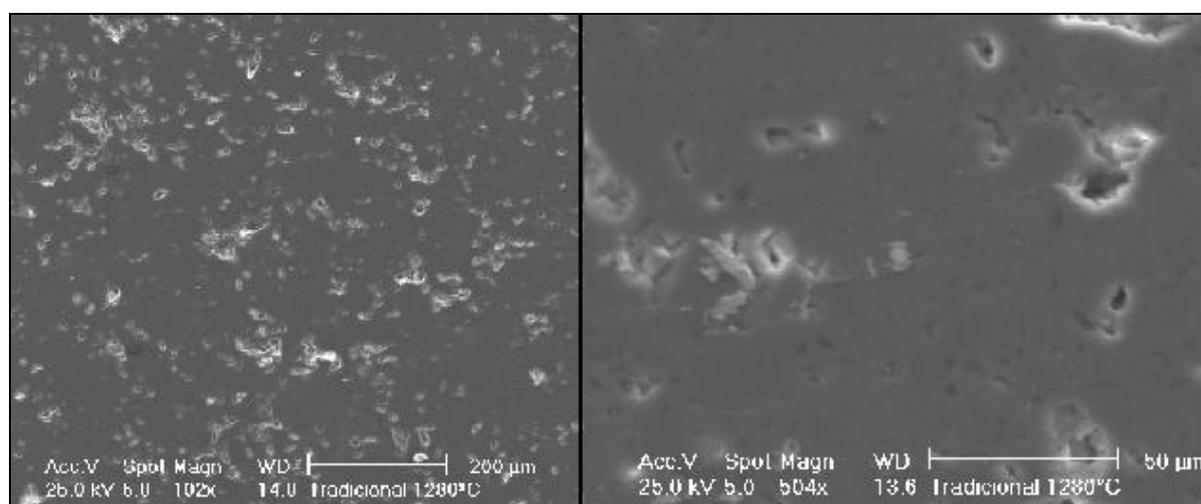


Figura 5.12: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da seção transversal da amostra queimada a 1280°C. Aumento de 100x à esquerda e 500x à direita.

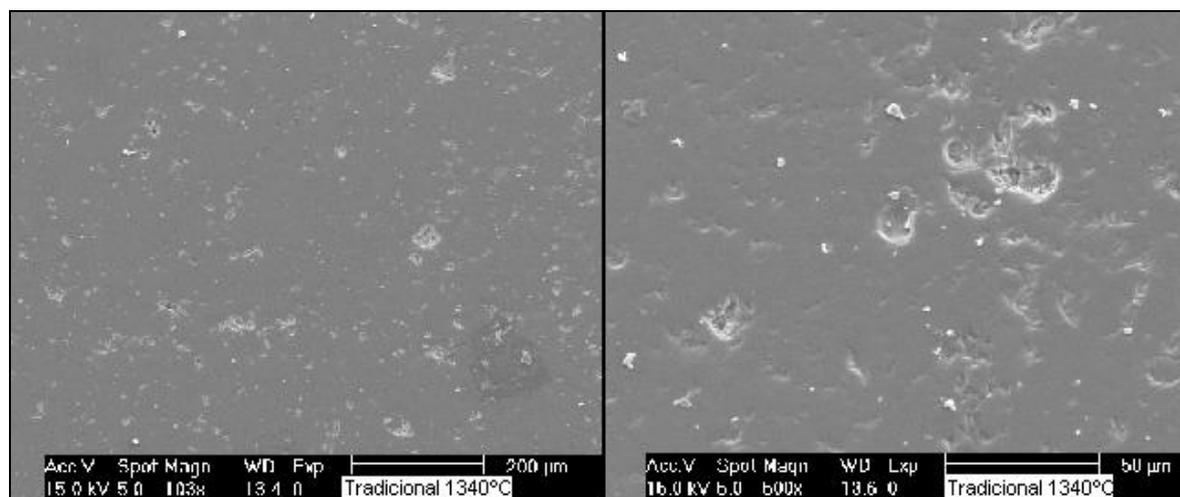


Figura 5.13: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da seção transversal da amostra queimada a 1340°C. Aumento de 100x à esquerda e 500x à direita.

A queima a temperatura mais elevada (1380°C) não acarretou nenhuma alteração significativa na microestrutura, com a fase vítrea envolvendo toda a amostra, sendo esta intercalada por uma textura irregular, devido à presença de bolhas de gás aprisionado, grãos cristalinos e porosidade. Porém, a 1380°C (Figura 5.14), pode-se observar uma particularidade bastante interessante que é a presença de um grão de quartzo. Nota-se que este se separa da fase vítrea neste tamanho de grão de aproximadamente 45 µm. Assim, mesmo nesta temperatura, ainda tem-se grãos de quartzo praticamente inalterados. A presença de trincas e porosidade ao redor dos grãos de quartzo explica as características técnicas das amostras produzidas neste trabalho, já que o quartzo possui forte influência sobre estas, limitando, por exemplo, a resistência mecânica.

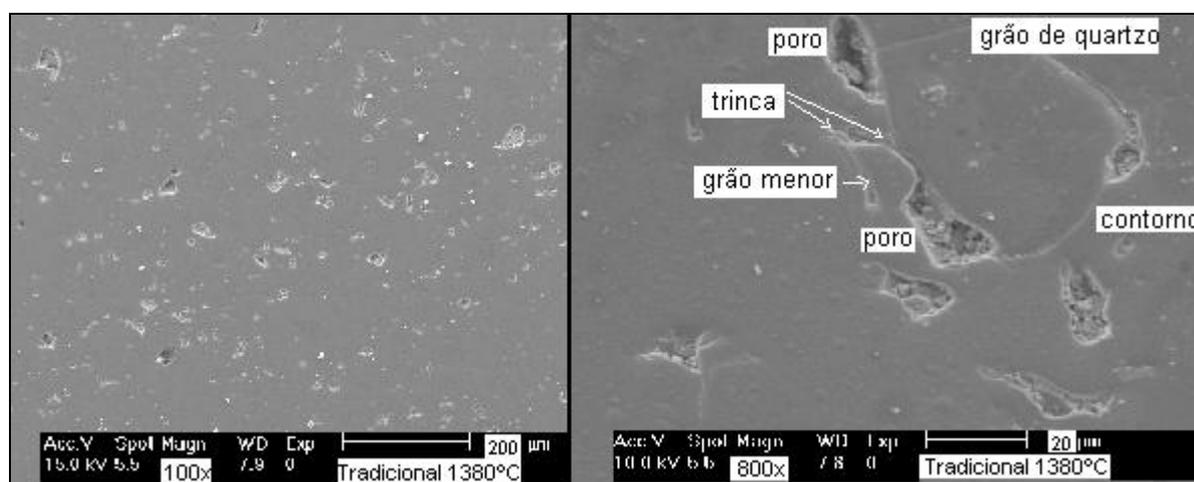


Figura 5.14: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da seção transversal da amostra queimada a 1380°C. Aumento de 100x à esquerda e 800x à direita.

Até a temperatura de 1380°C, o aumento da temperatura máxima de queima teve como consequência a diminuição da porosidade aberta, como demonstrou a caracterização tecnológica (Item 5.1.1-I).

O aumento de temperatura leva à geração de maior quantidade de fase líquida que posteriormente resfria em um vidro que contribui para fechar a porosidade. Entretanto, a 1420°C, a decomposição de óxidos de ferro contribuiu provavelmente para o aumento de porosidade devido à liberação de oxigênio.

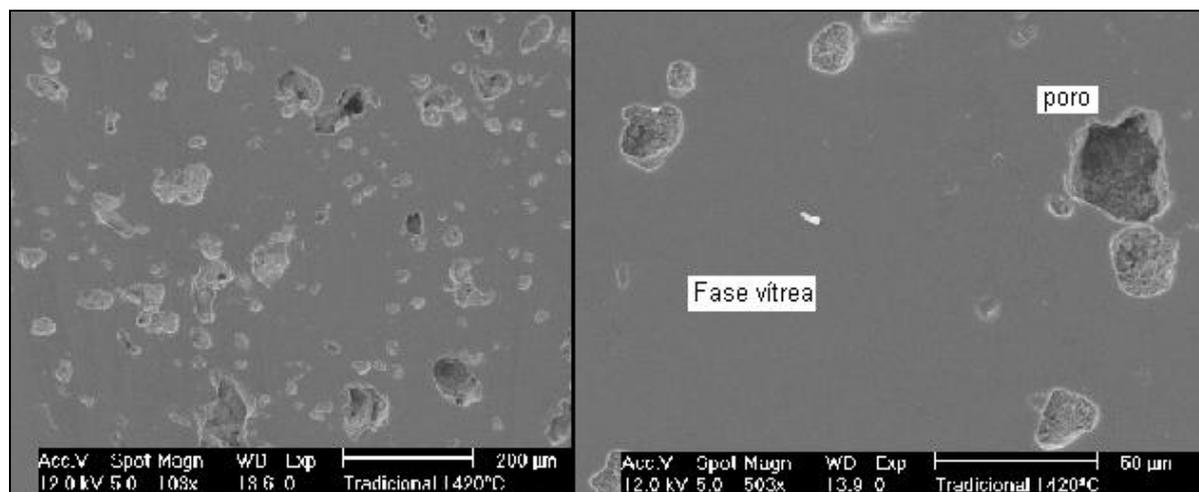


Figura 5.15: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da seção transversal da amostra queimada a 1340°C. Aumento de 100x à esquerda e 500x à direita.

A expansão dos gases nos poros leva à presença de poros maiores do que em temperaturas inferiores, ao passo que a expulsão dos gases e a liberação de O_2 contribuem para uma maior porosidade aberta. Estes fatos explicam a microestrutura da Figura 5.15, que, por sua vez, explica a perda de resistência mecânica nesta temperatura.

III-2) MICROESTREUTURA COM ATAQUE QUÍMICO

Para sua análise, as amostras sofreram ataque por ácido fluorídrico (HF). Assim, parte da fase vítrea reage com o ácido e é dissolvida, principalmente a camada superficial, restando as fases cristalinas que possuem maior resistência ao ácido. O tempo de reação é controlado para impedir a remoção das fases cristalinas.

A Figura 5.16 apresenta a mesma amostra da Figura 5.11, queimada na temperatura máxima de 1240°C, porém com ataque químico. A microestrutura revelada por este método, como pode ser visto na Figura 5.16, apresenta um cimento (matriz) ligando as partículas cristalinas. Constatou-se a presença de quartzo (SiO_2) que por apresentar contorno bastante regular, sugere alguma reação deste com a fase líquida, e a presença de outra fase rica em silício e alumínio (como demonstra a análise em microsonda de raios-X, acoplada ao MEV – Item III - 3), possivelmente uma partícula remanescente de argila (ou aglomerado), onde pode ter cristalizado a mulita. Na matriz, encontram-se relictos de feldspato, de contraste mais claro que o quartzo.

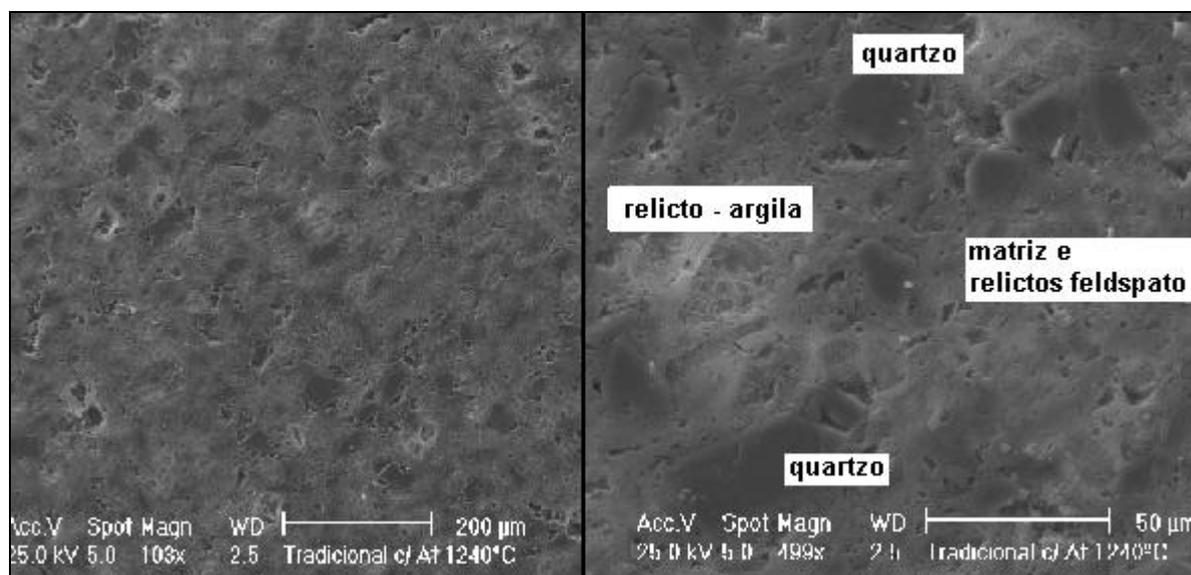


Figura 5.16: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da seção transversal da amostra queimada a 1240°C e atacada com ácido fluorídrico a 40% por 10s. Aumento de 100x à esquerda e 500x à direita.

Com a elevação da temperatura de queima para 1280°C, há um arredondamento do grão de quartzo, como mostra a Figura 5.17. A microestrutura está bem definida nesta

temperatura com partículas dispersas na matriz e grão de quartzo de maior dimensão, facilmente observáveis.

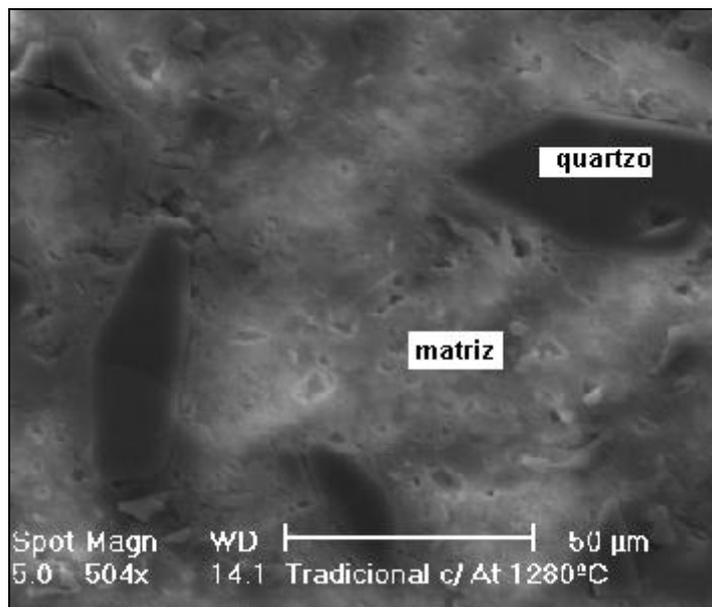


Figura 5.17: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da seção transversal da amostra queimada a 1280°C e atacada com ácido fluorídrico 40% por 10s. Aumento de 500x.

A microestrutura da peça queimada em 1340°C (Figura 5.18) pode ser dividida em três regiões, conforme Iqpal e Lee (1999): região da argila (A), região do feldspato (F) e partículas de quartzo (Q). Completa a microestrutura da amostra a fase vítrea superficial cuja análise está no Item II-1, não podendo ser observada aqui. Em cada região, a ação do calor ocasionará mudanças das fases pertinentes, de acordo com a composição química e mineralógica específica. O quartzo apresenta variação somente no contorno de grão e como a fase vítrea foi removida, nota-se somente um trincamento percorrendo as partículas de quartzo. Este trincamento surge provavelmente devido à maior contração volumétrica que o quartzo sofre no resfriamento, em relação à matriz. Na região da argila, espera-se a formação da mulita primária e na região do feldspato, cristaliza a mulita secundária. Essa diferenciação é bem visualizada na Figura 5.19.

A presença de mulita primária e secundária foi encontrada por diversos autores [Shüller, 1963; Iqpal e Lee, 1999 e 2000, Prasad, 2002]. Iqpal (1999) descreve a mulita primária como em forma de um agregado de cristais de pequenas dimensões ($< 0,5\mu\text{m}$) formada na região da argila, e a mulita secundária, como em forma característica de uma agulha prismática ($>1\mu\text{m}$) formada na região do feldspato. Este mesmo autor afirma que a mulita secundária se origina a partir da superfície externa da mulita primária e cresce na

região de menor viscosidade (relicto do feldspato). Do mesmo modo, Lundin (em Iqpal, 1999) afirma que a mulita primária serve como semente para a nucleação da mulita secundária.

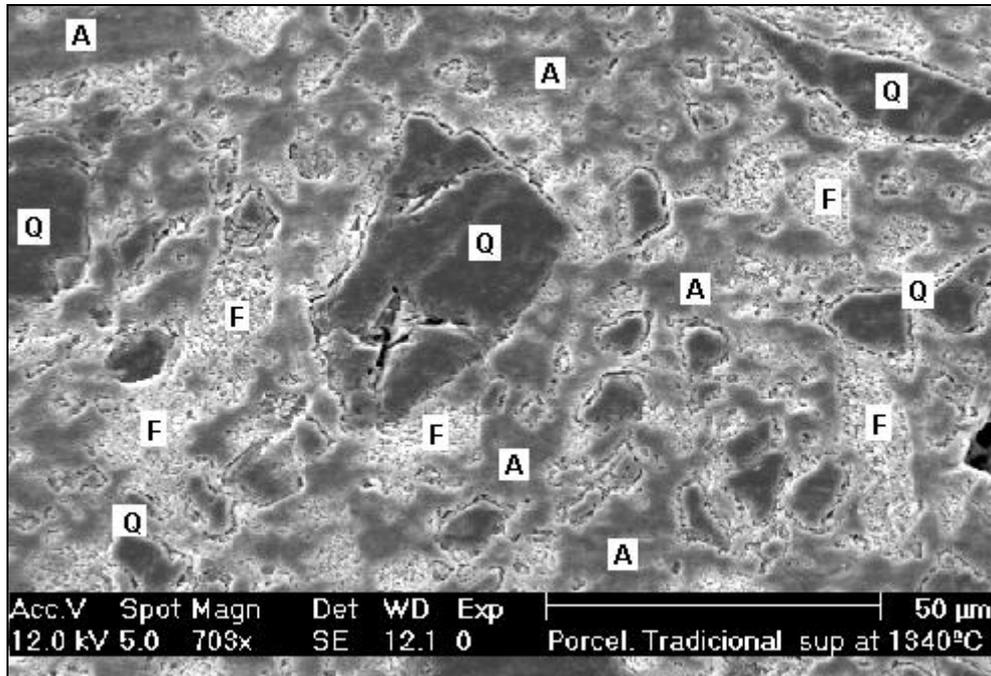


Figura 5.18: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da superfície da amostra queimada a 1340°C e atacada com ácido fluorídrico a 20% por 10s. Aumento de 700x. Q = quartzo; A = relicto de argila e F = relicto de feldspato.

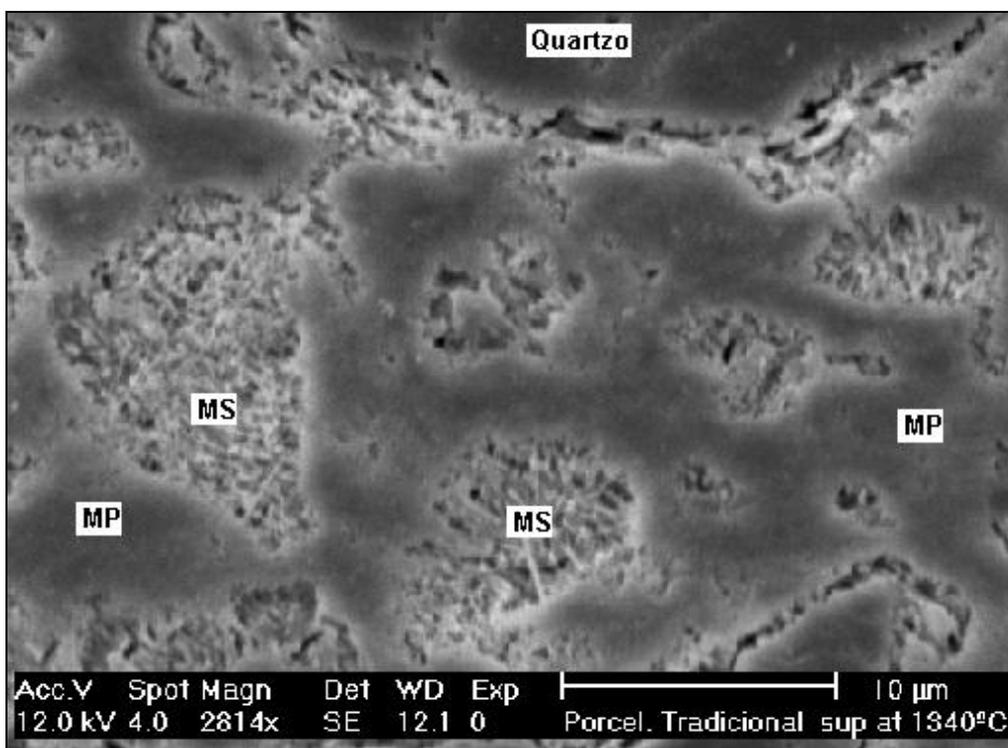


Figura 5.19: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da superfície da amostra queimada a 1340°C e atacada com ácido fluorídrico a 20% por 10s. Aumento de 2.800x. MP = mulita primária e MS = mulita secundária.

Pela Figura 5.20 pode-se observar uma maior concentração de mulita secundária na região próxima a mulita primária. Entretanto, este mesmo aspecto é notado na interface com um grão de quartzo.

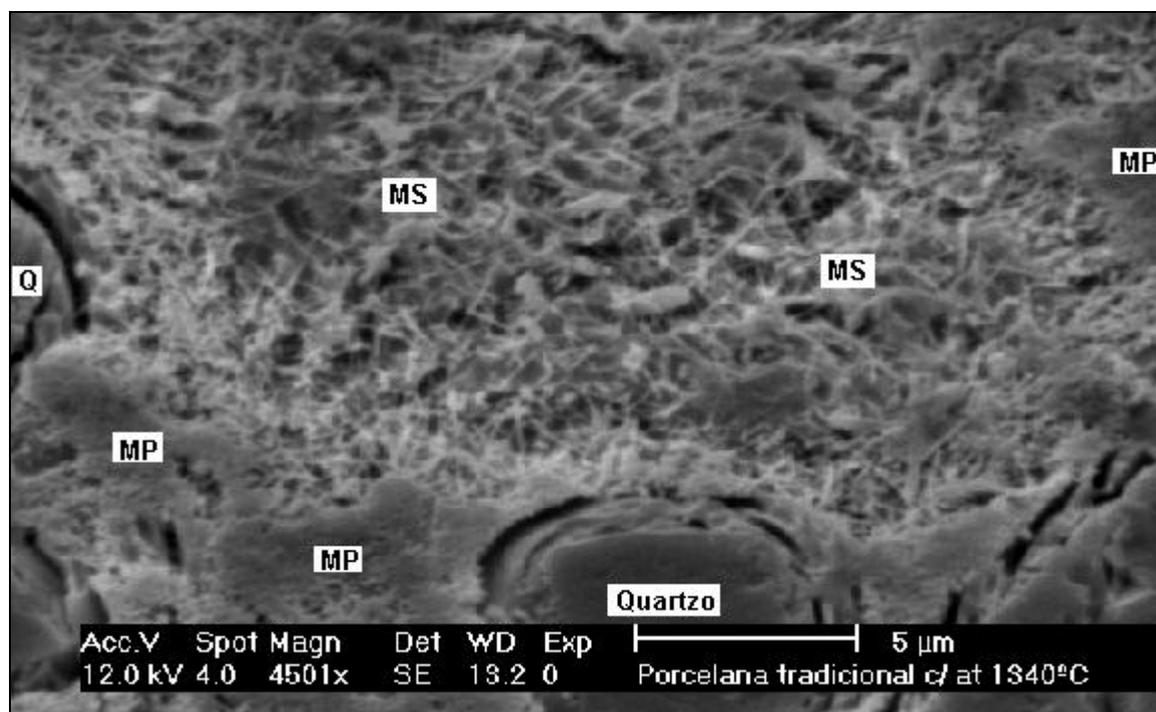


Figura 5.20: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da superfície da amostra queimada a 1340°C e atacada com ácido fluorídrico a 20% por 10s. Aumento de 4.500x. MP = mulita primária e MS = mulita secundária.

Na Figura 5.21, utilizou-se uma magnitude de 9000x, ou seja, permite-se o detalhamento de estruturas de 2µm. Como esta amostra foi atacada por ácido, salienta-se que toda a amostra está na verdade envolvida pela fase vítrea. Não há necessariamente um contato direto entre as partículas de mulita secundária e primária, sendo, portanto, questionável a hipótese da primária servir de semente para a secundária. As partículas de mulita primária possuem direção aleatória em relação à mulita primária. Pode-se notar na Figura 5.21 pequenas partículas por baixo das agulhas, sendo possivelmente relictos de feldspato. Então, baseado na análise desta imagem, a mulita secundária se forma nos relictos de feldspato, cristalizando-se na matriz vítrea. Esta, por ser líquida, permite elevada difusão, dependendo da temperatura e viscosidade. Assim, mesmo regiões mais afastadas da mulita primária podem adquirir a composição necessária para o crescimento das agulhas, não crescendo necessariamente a partir da mulita primária, embora as hipóteses não sejam excludentes.

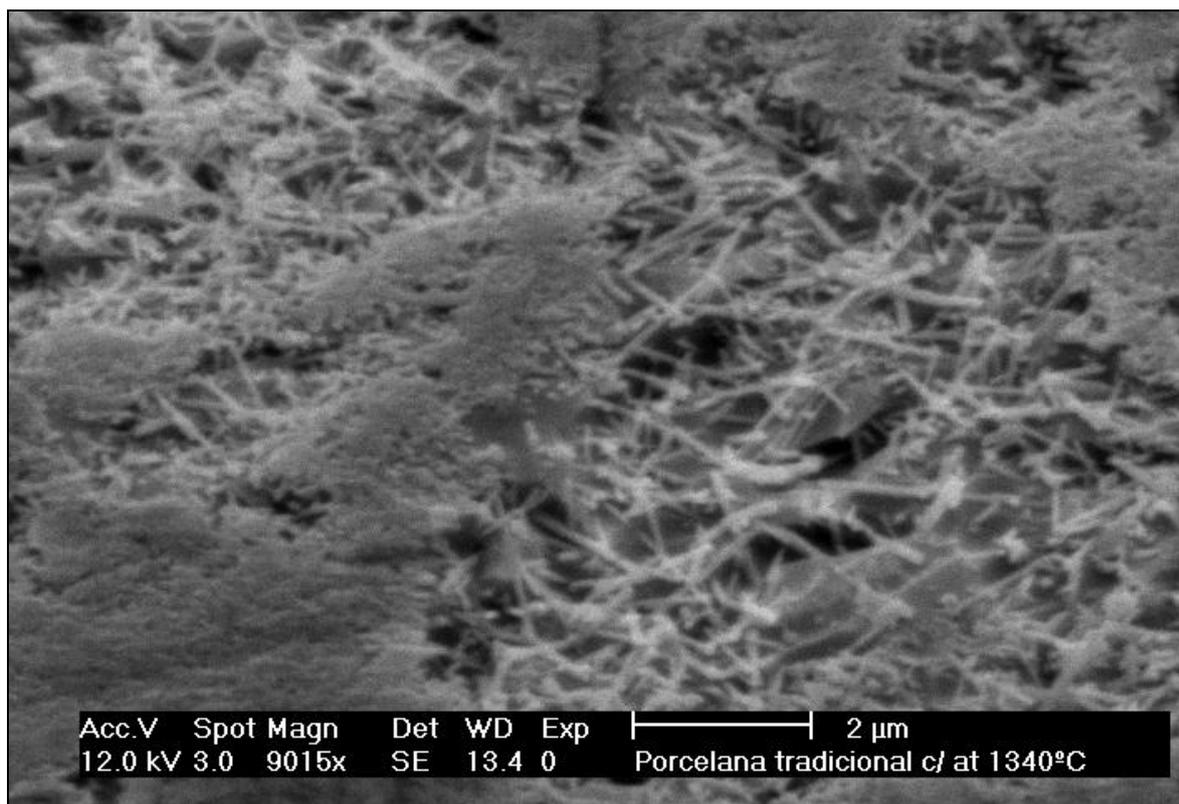


Figura 5.21: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da superfície da amostra queimada a 1340°C e atacada com ácido fluorídrico a 20% por 10s. Aumento de 9.000x. MP= mulita primária e MS= mulita secundária.

A Figura 5.22 apresenta a amostra queimada na temperatura de 1420°C. Observa-se nesta figura a presença de grande quantidade de porosidade. Têm-se poros pequenos e arredondados e poros grandes, podendo se conectar em amplitudes superiores a 200µm, o que explica o módulo de ruptura encontrado para estas amostras.

A Figura 5.23 mostra a ampliação de um poro para a magnitude de 500x de modo que se pode observar dentro do poro, finas paredes que separam a porosidade interconectada, criando uma estrutura oca nesta amostra. Este poro pode ser tanto uma bolha ou um grão arrancado devido ao polimento, ou até uma combinação de uma bolha com grãos menores. É possível perceber uma estrutura tridimensional dentro do poro como uma coluna arredondada, onde o contorno da fase vítrea indica uma interface com um fluido e não uma estrutura cristalina, pois esta dificilmente permitiria este aspecto arredondado. Portanto, a hipótese da presença de ar neste poro é verdadeira.

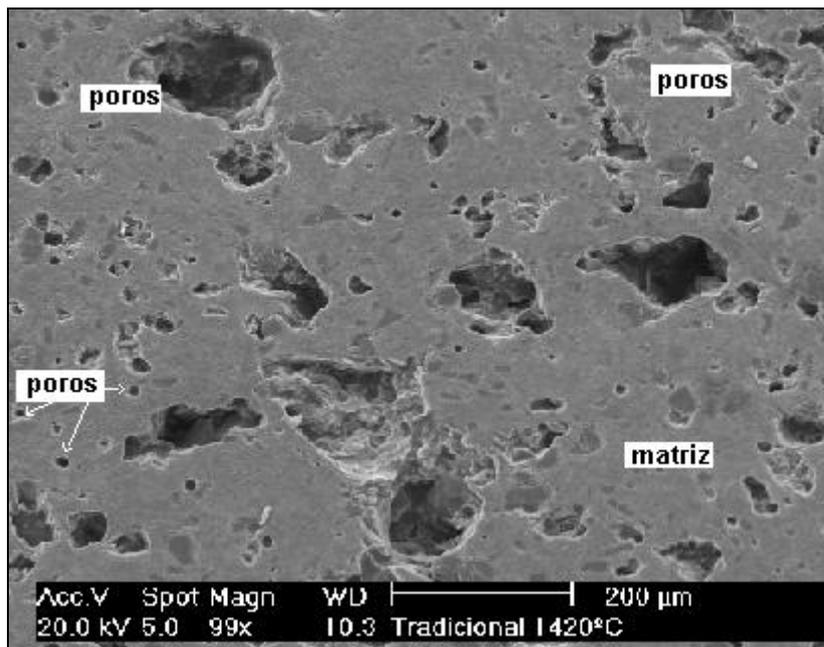


Figura 5.22: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da seção transversal da amostra queimada a 1420°C e atacada com ácido fluorídrico a 40% por 10s. Aumento de 100x.

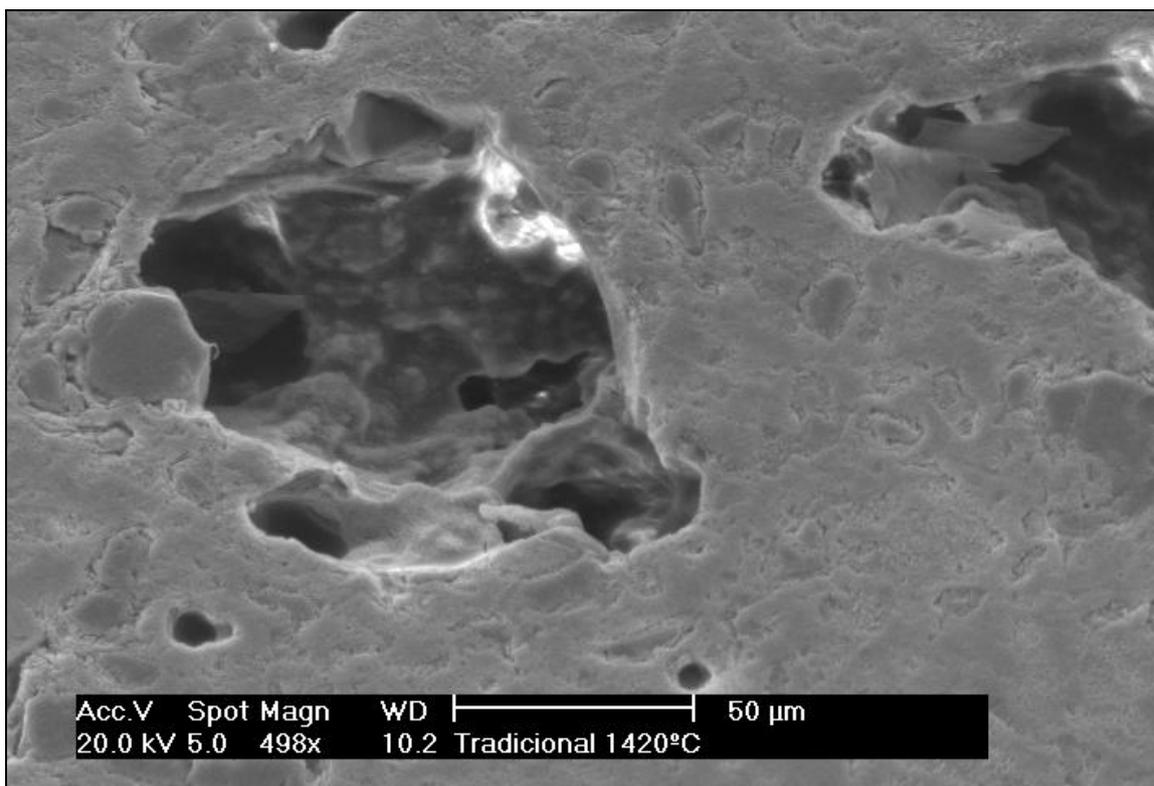


Figura 5.23: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da seção transversal da amostra queimada a 1420°C e atacada com ácido fluorídrico a 40% por 10s. Aumento de 500x.

III-3) ANÁLISE POR MICROSSONDA EDX

O microscópio eletrônico de varredura auxiliado por microsonda EDX (*Energy Dispersive X-ray*), que permite a análise química elementar pontual, é uma ferramenta de grande valia na investigação da microestrutura. Entretanto, por ser uma análise pontual deve ser utilizada consciente de suas limitações e imprecisões. Por causa disto, neste trabalho, as investigações foram realizadas sempre baseadas em dados na literatura, comparando-se resultados, associando-se a análise química com a morfologia da fase analisada.

A Figura 5.24 apresenta a microestrutura típica da porcelana tradicional. Segundo a nomenclatura do Item II-2, tem-se a região do feldspato (A), onde cristaliza a mulita secundária, a região da argila (B e C), que se transforma em mulita primária, e uma partícula de quartzo (F). Assim, foram selecionadas estas regiões, mais duas partículas (D e E), que possuem contraste diferente do quartzo, para a análise química.

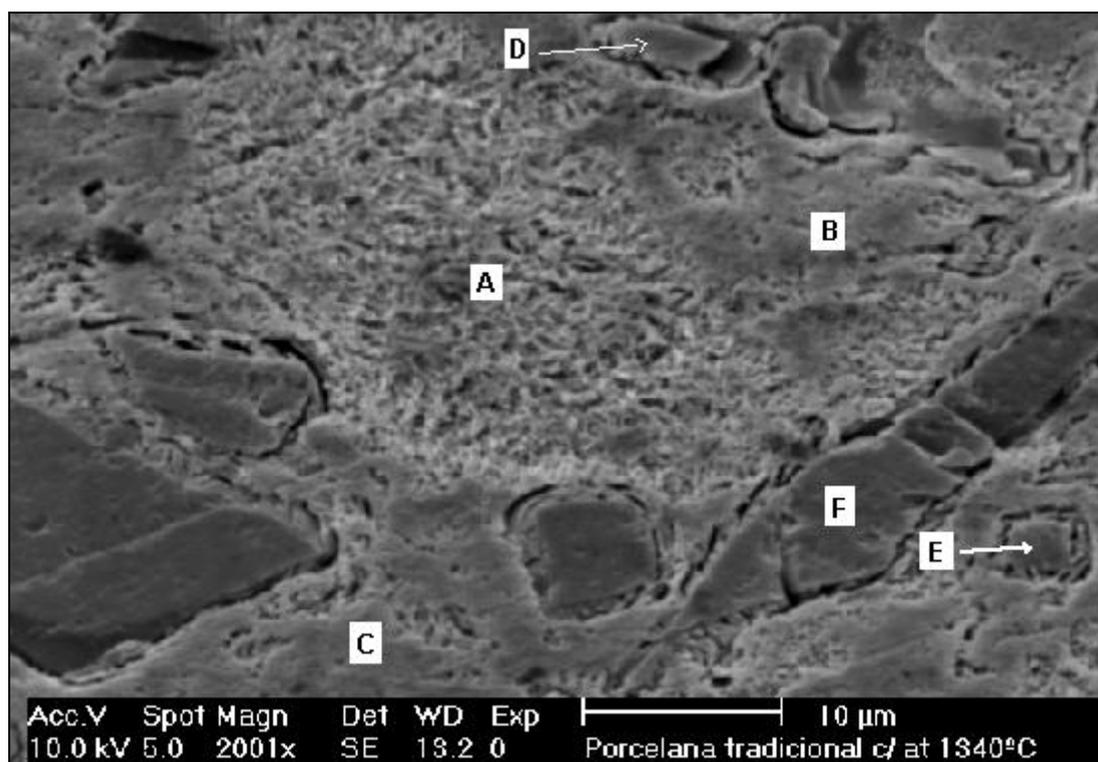


Figura 5.24: Porcelana tradicional: fotomicrografia em MEV da seção transversal da amostra queimada a 1340°C e atacada com ácido fluorídrico a 20% por 10s. Aumento de 2.000x. Pontos selecionados para análise de A a F.

A Figura 5.25 apresenta os espectogramas da análise química por EDX dos pontos selecionados e mostrados na Figura 5.24.

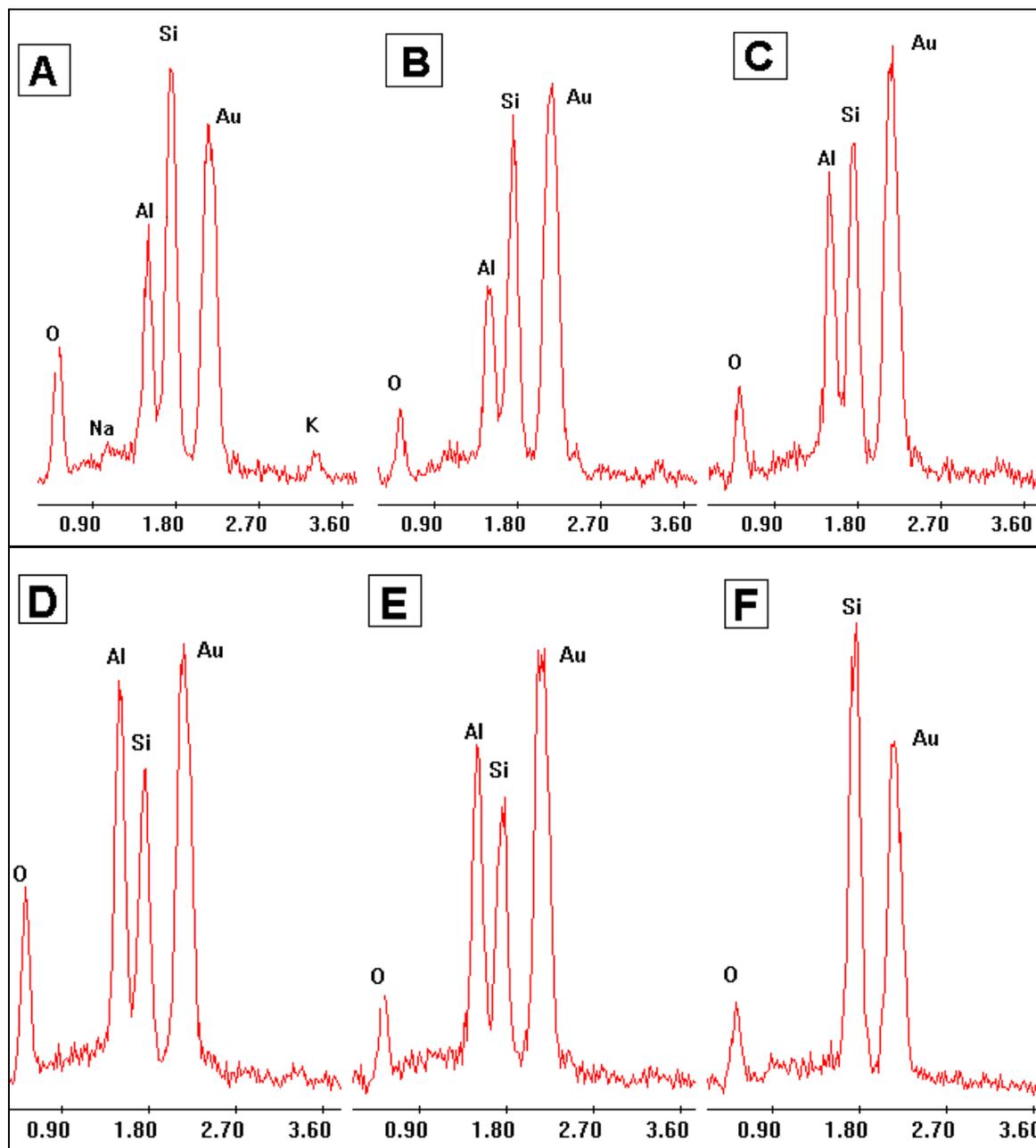


Figura 5.25: Análise química qualitativa elemental por microsonda EDX acoplado ao MEV da porcelana tradicional. Espectogramas dos pontos mostrados na Figura 5.24. O pico “Au” corresponde ao material de revestimento da amostra.

A análise química mostra a presença dos elementos silício (Si), alumínio (Al), potássio (K), sódio (Na), oxigênio (O) e ouro (Au). Este último faz parte do material de revestimento da amostra para a análise em MEV (já que porcelana apresenta baixa condutividade elétrica). De acordo com a literatura e a análise das fases formadas, a análise elemental pode ser relacionada com a presença das fases como quartzo, mulita, argila (relictos), feldspato (relictos) e ainda a fase amorfa restante na matriz que não tenha sido dissolvida pelo ácido. A análise de cada ponto está na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Relação entre a análise química e as fases formadas, conforme as Figuras 5.24 e 5.25.

Pontos (Fig. 5.25)	Região (Fig. 5.24)	Elementos	Fase Principal	Fase Secundária
A	Feldspato	Si, Al, O, K, Na	Mulita secundária	Fase vítrea, relictos feldspato
B	Argila	Si, Al, O	Mulita primária	relictos argila
C	Argila	Si, Al, O	Mulita primária	relictos argila
D	Partícula clara	Si, Al, O	relicto argila	
E	Partícula clara	Si, Al, O	relicto argila	
F	Partícula escura	Si, O	Quartzo	

Pelo que foi apresentado nas Figuras 5.24 e 5.25 e na Tabela 5.3, pode-se afirmar que há uma concordância entre a morfologia das fases formadas e a análise química, podendo-se, portanto, dividir a microestrutura em 3 regiões, dentro das quais se encontra o quartzo, a argila (mulita primária) e o feldspato (mulita secundária).

A microsonda de EDX é um instrumento de grande importância na análise da microestrutura, vindo a confirmar os resultados apresentados no Item III-2. Salienta-se que embora tenham sido apresentados separadamente, nos Itens III-2 e III-3, esta análise é realizada simultaneamente na investigação microestrutural, uma vez que a microsonda é acoplada ao MEV. Assim, a análise no MEV foi baseada em dados da literatura, comparando-se imagens, e posterior confirmação por microsonda, para a explicação da microestrutura final, bem como a análise da interação entre as fases, tendo-se, deste modo, certeza nos resultados apresentados.

IV) FASES FORMADAS NA QUEIMA DA PORCELANA TRADICIONAL

As fases formadas das peças queimadas foram analisadas por difração de raios - X. Foi confirmada a presença de quartzo (SiO_2) e mulita ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) em todas as amostras nas temperaturas de 1200°C a 1420°C . Sabe-se que a tendência é a quantidade de quartzo diminuir com o incremento de temperatura e a de mulita variar pouco [Kobayashi, 1992], mas isto certamente depende da granulometria do quartzo [Shüller, 1967]. A análise realizada permite dizer que qualitativamente não houve mudança do tipo de fase, com a variação da temperatura máxima de queima. Como é sabido, a fase vítrea, por ser amorfa, não é detectada por difração.

As Figuras 5.26 a 5.32 apresentam os difratogramas das amostras de porcelana queimadas no intervalo de temperatura de 1200°C a 1420°C . Observando-se o valor da ordenada (contagens/s), nota-se que este valor diminui em relação à altura do pico do quartzo (SiO_2). Na Figura 5.26, o valor é de 1800 contagens/s e vai diminuindo com aumento de temperatura, até chegar ao mínimo na Figura 5.32, onde está em 600 contagens/s, sendo um indício do consumo de quartzo pela fase vítrea. Portanto, a temperatura de queima pode ser relacionada com a quantidade de quartzo presente na amostra.

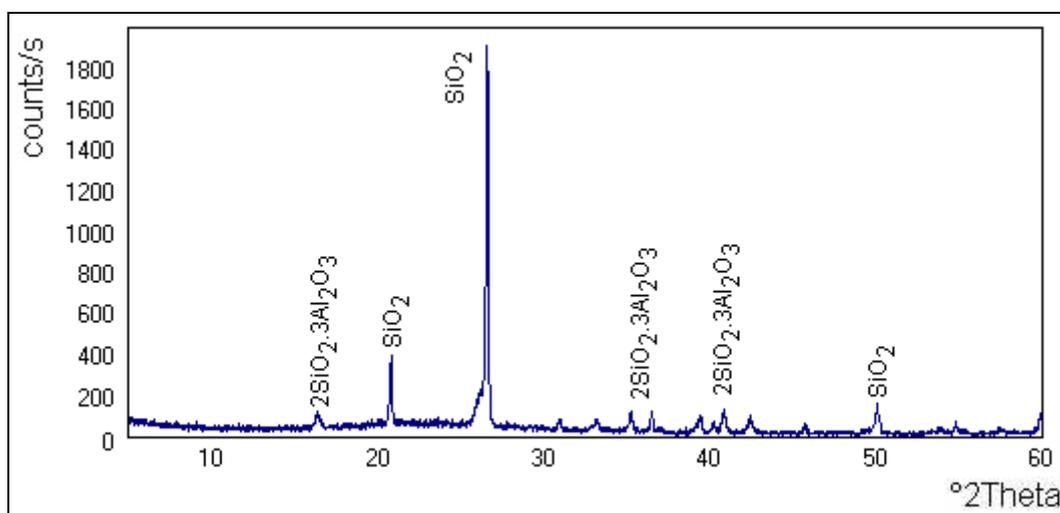


Figura 5.26: Difratograma da porcelana tradicional queimada a 1200°C .

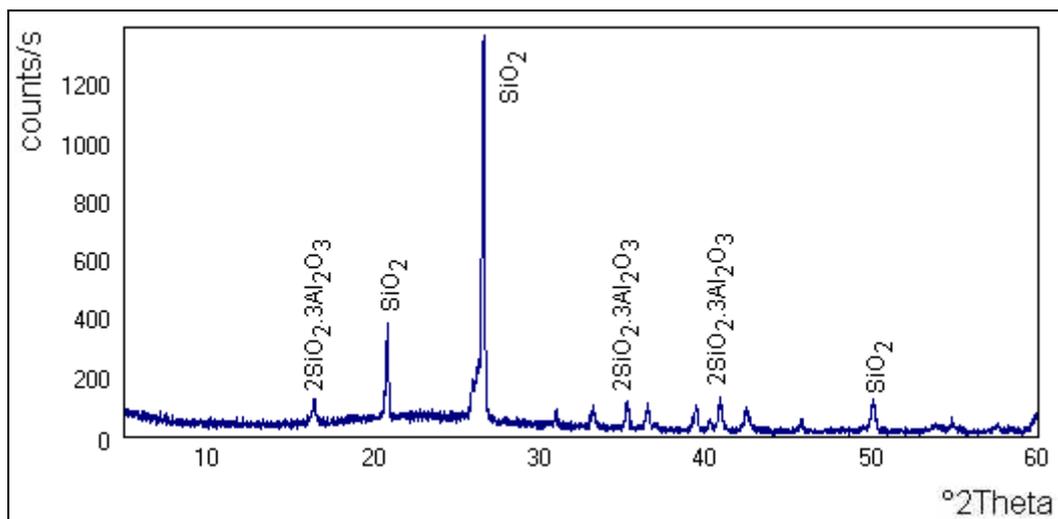


Figura 5.27: Difratoograma da porcelana tradicional queimada a 1240°C.

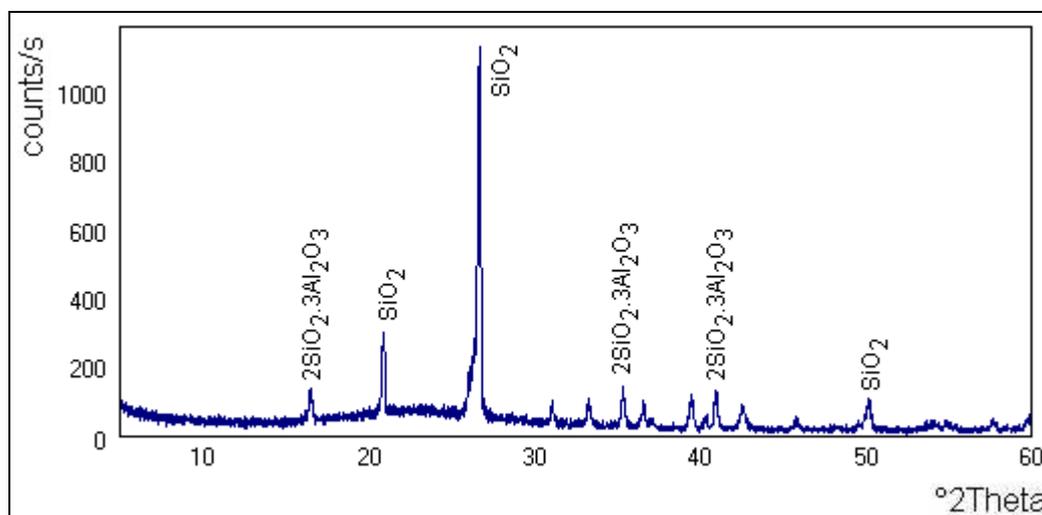


Figura 5.28: Difratoograma da porcelana tradicional queimada 1280°C.

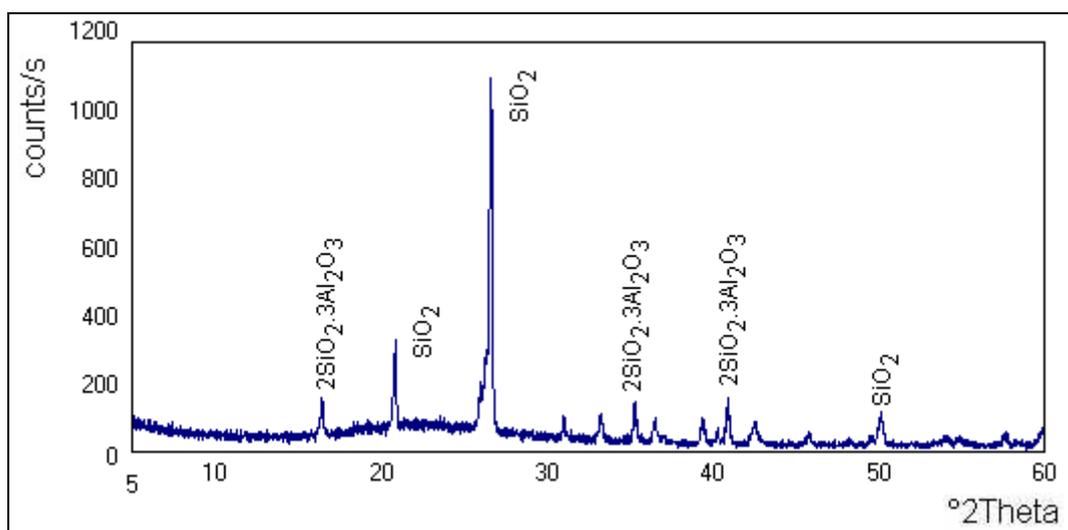


Figura 5.29: Difratoograma da porcelana tradicional queimada a 1320°C.

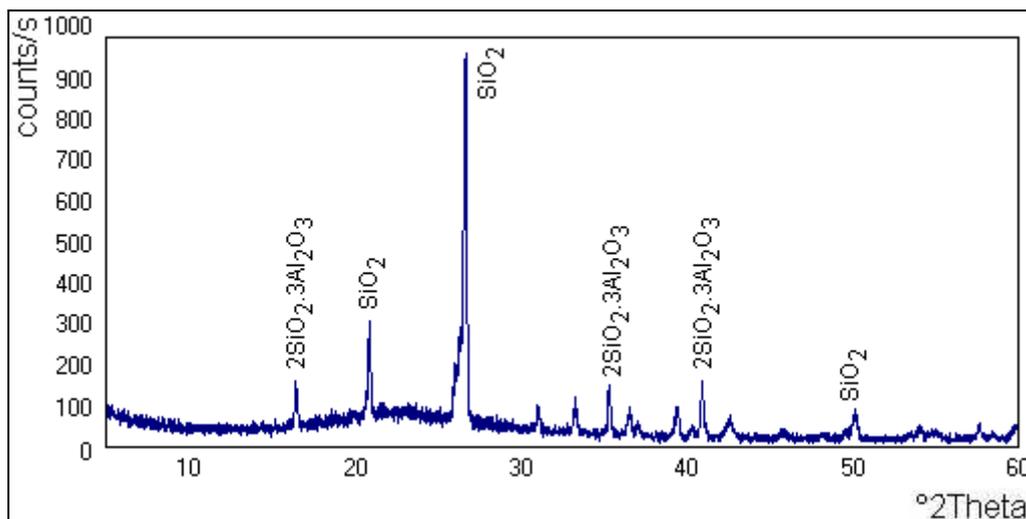


Figura 5.30: Difratoograma da porcelana tradicional queimada a 1340°C.

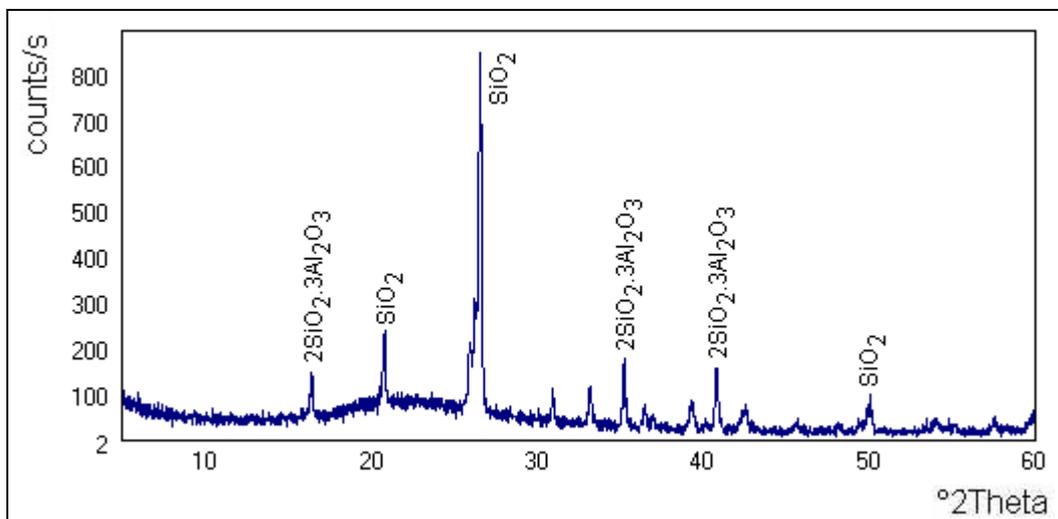


Figura 5.31: Difratoograma da porcelana tradicional queimada a 1380°C.

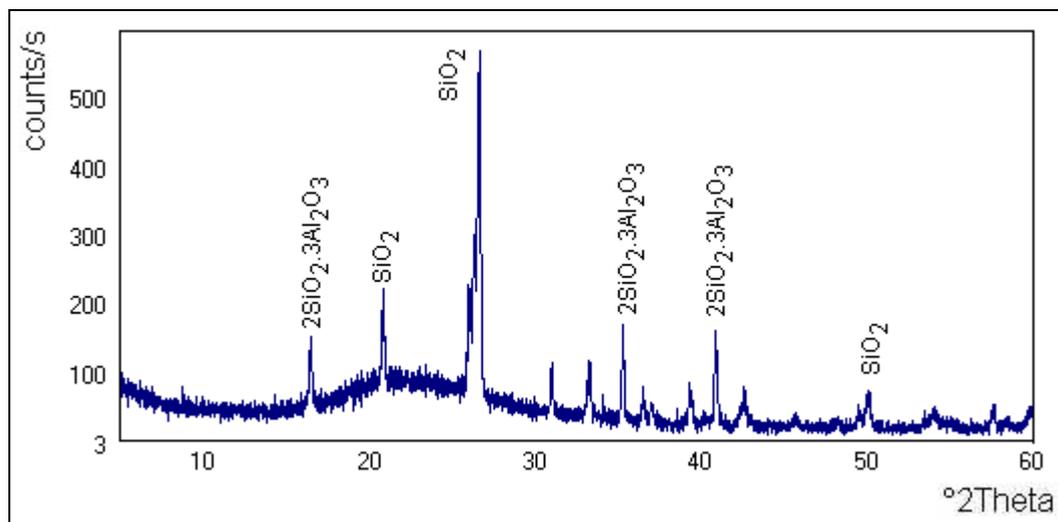


Figura 5.32: Difratoograma da porcelana tradicional queimada a 1420°C.

5.1.2 PORCELANA PÓ DE VIDRO

Para os testes de porcelana de pó de vidro, empregou-se a mesma formulação da porcelana tradicional, porém substituindo-se o feldspato potássico pelo pó de vidro, atuando este, portanto, como um fundente. A composição da batelada para este estudo foi de 50% de caulim, 25% de quartzo e 25% de pó de vidro soda-cálcico, utilizando-se 10% de umidade na massa e pressão de compactação de 30 MPa. As formulações foram queimadas a 1200°C, 1220°C, 1240°C, 1260°C e 1280°C, em forno mufla, com patamar de 30 minutos e taxa de aquecimento de 150°C/h. Por ser um fundente mais forte, ou seja, capacidade de promover a fusibilidade dos silicatos em temperaturas mais baixas, o intervalo de queima dos corpos de provas é diferente do empregado numa porcelana tradicional.

I) CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DA PORCELANA PÓ DE VIDRO

Os resultados obtidos (média de 10 medidas) na caracterização das peças secas e queimadas são apresentados nas Tabelas 5.4 e 5.5, respectivamente.

A Tabela 5.4 apresenta os dados da caracterização tecnológica antes da queima da porcelana pó de vidro. A principal informação apresentada na Tabela 5.4 é o da homogeneidade dos resultados na medição da densidade a seco das amostras, o que demonstra a precisão do método experimental, considerando-se a preparação dos corpos-de-prova.

Tabela 5.4: Propriedades das amostras antes da queima da porcelana pó de vidro.

<i>Amostra para as Temperaturas (°C)</i>	<i>Dens. verde (g/cm³)</i>	<i>Dens. seco (g/cm³)</i>	<i>Retração secagem (%)</i>	<i>Perda de peso secagem (%)</i>
1200	1,93	1,81 ^{0,007}	-0,090	6,2
1220	1,94	1,82 ^{0,005}	-0,003	6,5
1240	1,94	1,82 ^{0,079}	-0,002	4,9
1260	1,95	1,80 ^{0,008}	-0,050	7,4
1280	1,88	1,80 ^{0,011}	-0,100	6,5

obs: os números sobrescritos equivalem ao desvio padrão.

A Tabela 5.5 apresenta os resultados obtidos na caracterização tecnológica da porcelana pó de vidro após queima. Esses dados são plotados em conjunto na Figura 5.33. Nota-se que a resistência mecânica máxima corresponde aos valores máximos de retração linear e densidade; estes dados, não coincidem, no entanto, com a temperatura de porosidade e a absorção de água mínima. Embora tenham sido propostas algumas hipóteses para entender

este comportamento, a compreensão final depende da análise da microestrutura, devendo-se observar o tamanho de poro e de grão e a quantidade de fases.

Tabela 5.5: Caracterização tecnológica após queima da porcelana pó de vidro em relação à temperatura de queima.

Temperaturas de queima (°C)	Perda de massa (%)	Retração (%)	Absorção de água (%)	Porosidade aparente (%)	Densidade aparente (g/cm ³)	Carga (N)	MOR (MPa)
1200	7,4	8,6	2,10 ^{0,16}	4,80	2,25	1500	31 ^{3,1}
1220	7,4	8,6	1,30 ^{0,18}	3,10	2,26	1740	33 ^{1,5}
1240	7,4	8,8	0,39 ^{0,13}	0,88	2,28	1850	38 ^{3,7}
1260	7,3	7,3	0,14 ^{0,11}	0,32	2,23	1640	34 ^{3,8}
1280	7,3	3,0	1,10 ^{0,10}	1,90	1,84	1360	20 ^{1,6}

obs: os números sobrescritos equívalem ao desvio padrão.

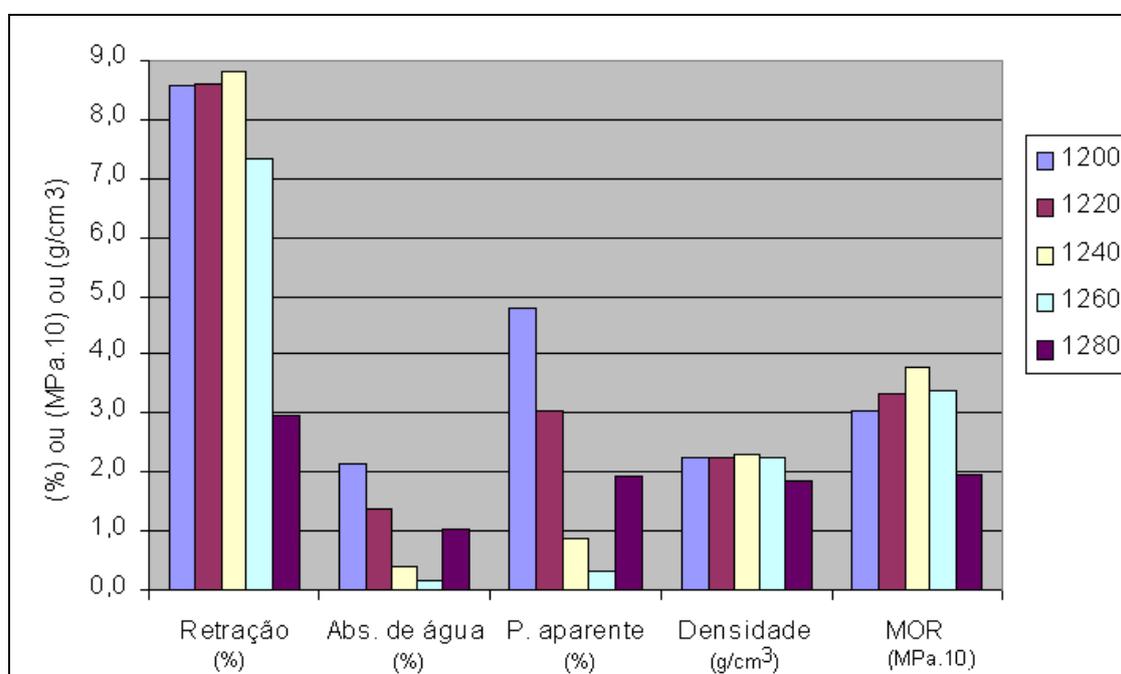


Figura 5.33: Caracterização tecnológica da porcelana pó de vidro.

Os resultados da caracterização tecnológica após queima são discutidos a seguir. As Figuras de 5.34 a 5.38 apresentam os gráficos correspondentes de maneira individualizada.

A) CURVA DE GRESIFICAÇÃO: ABSORÇÃO DE ÁGUA E RETRAÇÃO LINEAR

A absorção de água segue um comportamento linear com o acréscimo de temperatura até 1240°C. No ponto referente à temperatura de 1260°C, ocorre ainda uma diminuição da absorção de água, sendo que a 1280°C, o valor de absorção de água sofre uma abrupta

elevação. Este comportamento pode ser visto na Figura 5.34. A elevação de temperatura aumenta a quantidade de fase vítrea, fechando a porosidade, e a partir de 1240°C, já se encontra um valor bastante baixo de absorção de água (0,39%), chegando ao mínimo em 1260°C (0,14%). O aumento de temperatura provoca o aumento do diâmetro de poro (devido à expansão de gases) e da liberação de gases, como o oxigênio molecular (O_2), conforme relato em diversos trabalhos na literatura (Kobayashi, 1992). Isto possivelmente pode explicar o comportamento desta porcelana na temperatura de 1280°C. Este fato será confirmado na análise da microestrutura.

Na Figura 5.34, pode-se observar também que a retração linear pouco varia com o aumento da temperatura a partir de 1200°C, quando chega a um patamar entre a 8 e 9%. A partir daí, ocorre um pequeno decréscimo para cerca de 7% a 1260°C e, a 1280°C atinge a menor retração, alcançando apenas 3%. Supõe-se que em 1200°C, a quantidade de fase líquida já seja suficiente para uma acentuada retração do material, de maneira que a peça retraia apenas mais 0,5%, quando atinge a retração máxima em 1240°C. A formação de excesso de fase vítrea e conseqüente dissolução das fases cristalinas podem contribuir para a menor retração na temperatura de 1260°C, já que o vidro é uma fase de menor densidade, portanto, maior volume final da peça. Por outro lado, a presença de maior quantidade de bolhas, em relação às temperaturas anteriores, deve ter uma influência bem maior, já que a 1280°C este fato é observado visualmente. Ressalta-se que a análise da microestrutura deve revelar quais fatores têm maior influência sobre a retração e densidade final das peças.

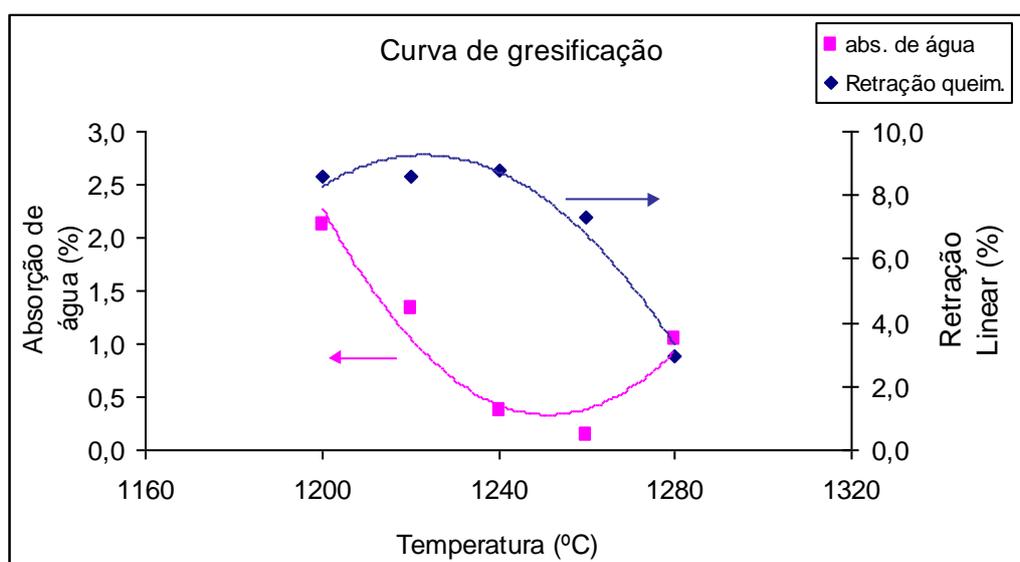


Figura 5.34: Curva de gresificação da porcelana pó de vidro.

A curva de gresificação apresentada na Figura 5.34 mostra um comportamento típico de um fundente enérgico, ou seja, forte variação dos parâmetros em um pequeno intervalo de temperatura.

B) POROSIDADE APARENTE

A porosidade aparente mostrou um comportamento semelhante ao da absorção de água, atingindo a porosidade mínima de 0,32% na temperatura de 1260°C, conforme pode ser visto na Figura 5.35. Na temperatura de 1280°C, houve um acréscimo significativo, provavelmente devido à liberação de gases e aumento do diâmetro de poro.

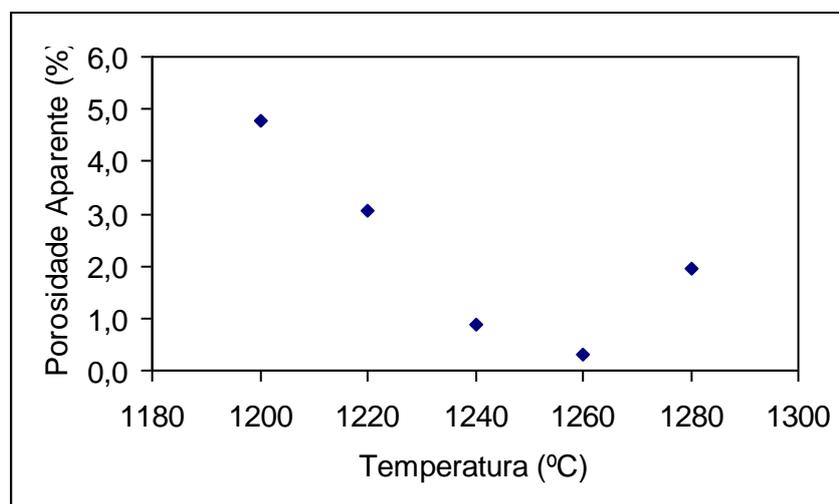


Figura 5.35: Variação da porosidade aparente com a temperatura de queima da porcelana pó de vidro.

C) DENSIDADE

A Figura 5.36 mostra que a densidade máxima de 2,28 g/cm³ é alcançada na temperatura 1240°C, apresentando uma pequena elevação em comparação às temperaturas de 1200°C e 1220°C. A presença de bolhas aprisionadas na fase vítrea, mencionados anteriormente na análise da retração (Item “A”), deve ser a causa da menor densidade das peças em 1260°C. A significativa redução da densidade em 1280°C é devido à liberação de gases e crescimento de poros, verificados na análise de absorção de água e porosidade aparente.

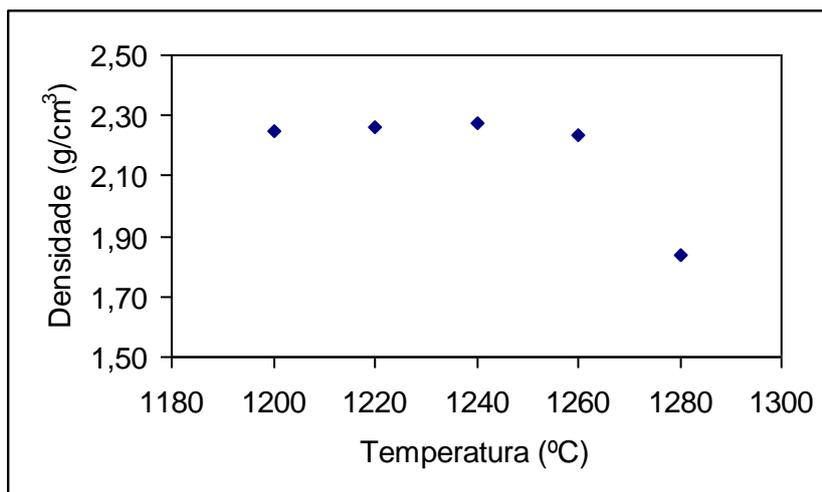


Figura 5.36: Variação da densidade aparente com a temperatura de queima da porcelana pó de vidro.

D) MÓDULO DE RUPTURA

A resistência mecânica, medida por meio do módulo de ruptura, apresentou um pequeno acréscimo com a elevação de temperatura no intervalo analisado, apresentado na Figura 5.37. A resistência máxima alcançada foi de 38 MPa em 1240°C, passando a 34 MPa em 1260°C e diminuindo bastante na temperatura de 1280°C, chegando apenas a 20 MPa. Considerando-se o erro experimental, bem como os valores de desvio padrão (expressos na Tabela 5.5), pode-se afirmar que para o aumento de temperatura de 1240°C para 1260°C, a resistência diminuiu ou ficou, ao menos, equivalente.

Os resultados apresentados na curva de resistência mecânica mostram que outros fatores além da porosidade apresentam forte influência sobre a resistência mecânica, de modo que mesmo uma significativa redução de porosidade, não traz um acentuado acréscimo de resistência. Considerando-se o intervalo de 1200°C a 1240°C, a resistência mecânica teve um aumento de 31 MPa para 38 MPa, enquanto a absorção de água foi reduzida de 2,1% para 0,39%, ou seja, um valor próximo de zero. Embora as amostras tenham sofrido uma acentuada redução de porosidade, nota-se que a resistência não aumentou na mesma proporção. Assim, a informação vista na literatura de que a resistência de materiais cerâmicos diminui exponencialmente com a porosidade, deve ser vista com ressalvas para esta formulação, neste intervalo de temperatura. A presença de fases cristalinas como mulita e quartzo devem estar contribuindo significativamente para o aumento da energia de fratura, como salientado no Item 3.7.2, na revisão bibliográfica sobre resistência mecânica de porcelanas.

Na temperatura de 1280°C, obteve-se um módulo de ruptura de 20 MPa para uma absorção de água de 1,1 % e porosidade aparente de 1,9%, portanto, uma resistência bem menor do que na temperatura de 1200°C (31 MPa) que apresentou maior absorção de água e porosidade (respectivamente, 2,1% e 4,8%).

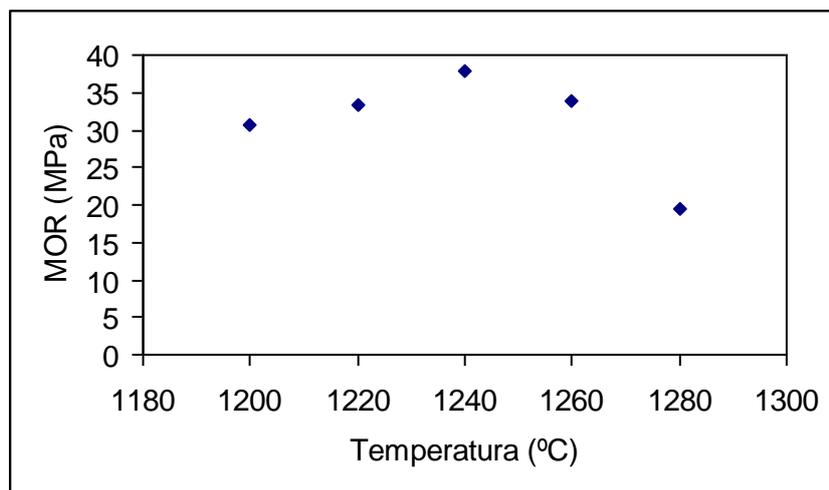


Figura 5.37: Variação da resistência mecânica com a temperatura de queima da porcelana pó de vidro.

E) PERDA DE PESO

A perda de massa ficou entre 7,3 e 7,4% no intervalo de temperatura medido, de modo que a liberação de voláteis pode ser considerada praticamente constante a partir de 1200°C, como demonstra a Figura 5.38.

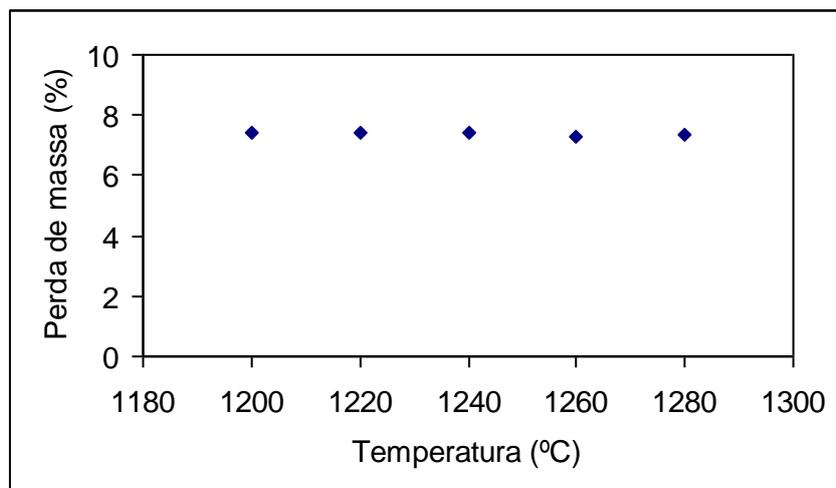


Figura 5.38: Variação da perda de massa com a temperatura de queima da porcelana pó de vidro.

II) COR DE QUEIMA DA PORCELANA PÓ DE VIDRO

A Figura 5.39 mostra os corpos-de-prova desenvolvidos neste trabalho e queimados nas temperaturas analisadas. Como pode ser visto, a cor de queima apresentada é típica de uma cerâmica branca, de modo que o pó de vidro utilizado como fundente não interfere neste aspecto. Nota-se na parte interna da cerâmica que esta apresenta boa homogeneidade. A superfície das amostras raramente apresenta algum ponto escuro, típico defeito de porcelanas.

Outro aspecto que pode ser salientado é o ângulo agudo das bordas das peças, provando que não sofreram deformação pela temperatura, garantindo a estabilidade dimensional das peças.

As peças apresentam pouca variação de cor com o aumento de temperatura de queima, de maneira que as fases desenvolvidas, não prejudicam a cor de queima.

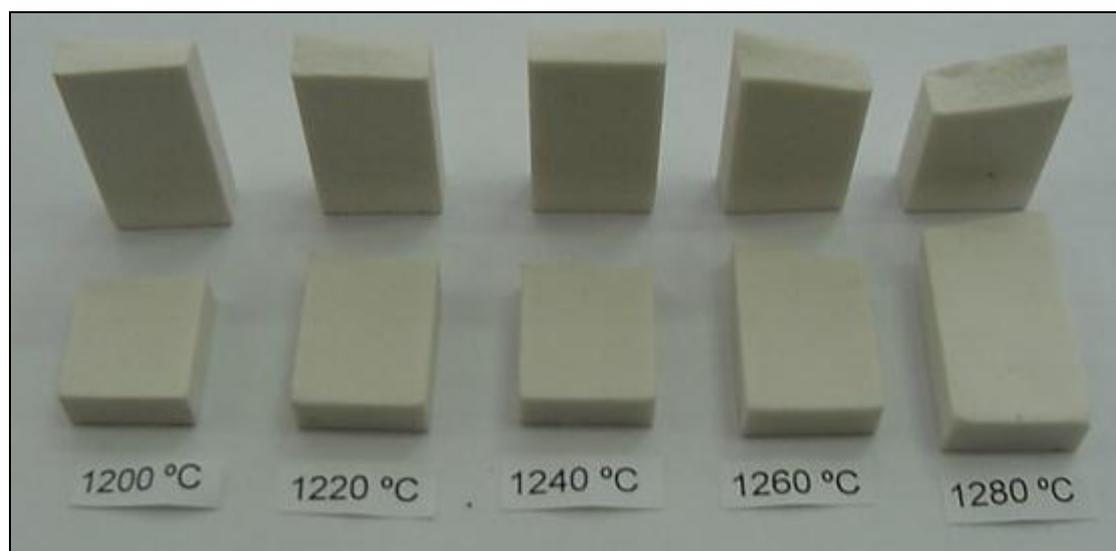


Figura 5.39: Cor de queima dos corpos-de-prova da porcelana pó de vidro.

III) MICROESTRUTURA DA PORCELANA PÓ DE VIDRO

Da mesma forma que para a porcelana tradicional, a microestrutura da porcelana com pó de vidro foi investigada por três diferentes metodologias: i) amostras sem ataque químico; ii) amostras com ataque químico e iii) por microsonda EDX. As amostras foram queimadas a diferentes temperaturas de 1200°C a 1280°C, com patamar de 30 minutos e taxa de aquecimento de 150°C/h.

III-1) MICROESTRUTURA SEM ATAQUE QUÍMICO

Conforme as micrografias apresentadas nas Figuras 5.40 e 5.41, nas temperaturas de 1200°C e 1220°C, a amostra ainda possui porosidade aberta como resultado da vitrificação ainda incipiente, ou seja, o líquido formado da fusão dos silicatos não é suficiente para cobrir toda a peça, de modo que a amostra ainda apresenta porosidade entre grãos, remanescente do corpo a verde.

O aumento da temperatura máxima de queima eleva gradualmente a quantidade de fase vítrea, a qual reduz a porosidade aberta a um mínimo. Em contrapartida, observa-se a presença de poros fechados, de aspecto arredondado, que são bolhas de gás aprisionadas no vidro formado. À medida que a peça retrai, o gás entre poros é expelido para fora, mas com o resfriamento, a viscosidade da fase vítrea vai aumentando, o que dificulta a saída de gás. Assim, quando esse líquido forma um vidro, o gás não pode mais sair e passa a fazer parte da microestrutura, como visto nas Figuras 5.42 e 5.43. O subsequente aumento de temperatura causa a expansão do gás no poro, aumentando o diâmetro do mesmo. Em temperaturas elevadas, ocorre também a decomposição do óxido férrico, liberando o oxigênio segundo a reação $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$. Este oxigênio livre promove o aumento da porosidade aberta, o que pode ser notado na Figura 5.44.

A Figura 5.40 apresenta uma textura irregular por toda a amostra, visível mesmo em um aumento de 100x. Aumentando-se a magnitude para 500x, torna-se claro o detalhamento de 50µm, chegando-se ao tamanho de grão. Nota-se que a amostra não foi completamente vitrificada, restando uma quantidade significativa de porosidade aberta. Esta tem um aspecto irregular como de “*canyons*”. Esta porosidade aberta pode estar interconectada, chegando do centro até a superfície da amostra, o que explica a elevada absorção de água da mesma. Ela é responsável também pela baixa resistência mecânica das peças, pois atua como o maior defeito existente, ou seja, o defeito controlador da resistência mecânica.

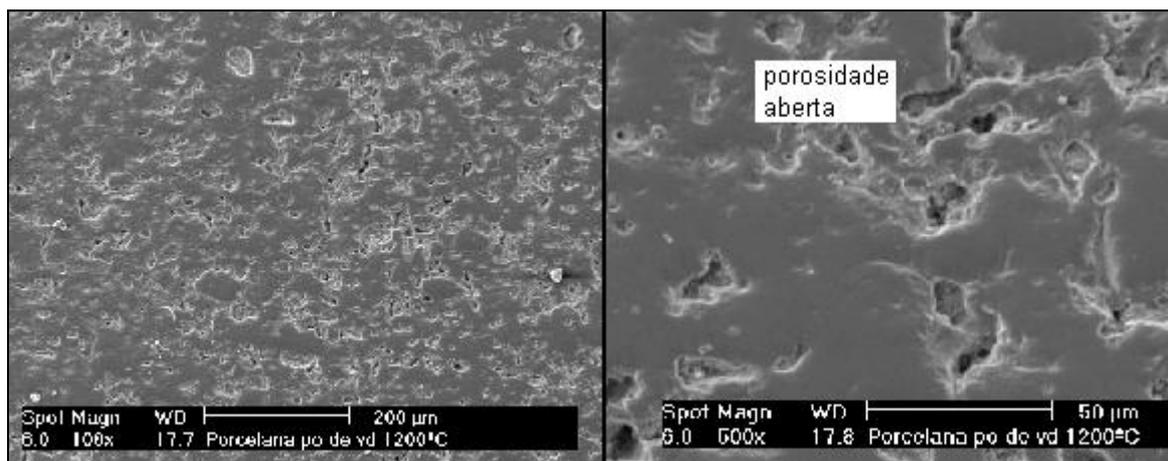


Figura 5.40: Fotomicrografia em MEV da porcelana pó de vidro queimada à temperatura de 1200°C. Aumento de 100x e 500x.

Na Figura 5.41, tem-se além da porosidade aberta (possivelmente interconectada) a porosidade fechada (poros isolados), quer dizer, com o aumento da fase líquida (que vai se resfriar num vidro) parte da porosidade vai se tornando isolada. Esta tem um aspecto mais arredondado como a de um “ovo” envolvido pelo vidro. A quantidade de porosidade aberta vai diminuindo com o incremento da temperatura de queima, ficando restrita ao lado das fases cristalina, como grãos de quartzo. A diferença de coeficiente de expansão térmica entre vidro e quartzo também explica a presença de porosidade ao redor dos grãos de quartzo. Estes fatos relacionam o aumento de resistência mecânica com diminuição de absorção de água, caracterizando a redução da porosidade aberta do material.

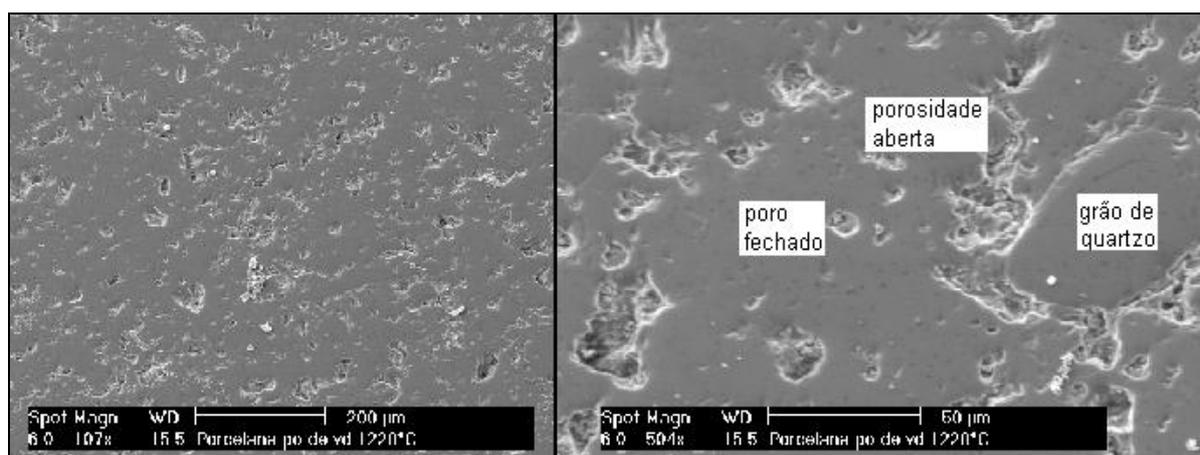


Figura 5.41: Fotomicrografia em MEV da porcelana pó de vidro queimada à temperatura de 1220°C. Aumento de 100x e 500x.

A Figura 5.42 apresenta uma microestrutura bem diferente das Figuras 5.40 e 5.41. Nela, a quantidade de líquido formado foi suficiente para envolver toda a amostra, podendo-se perceber uma grande quantidade de poros fechados, principalmente bolhas. A porosidade

aberta chega a um mínimo, enquanto a resistência mecânica chega a um valor elevado. A presença de bolhas se relaciona diretamente com os dados de caracterização tecnológica, como retração e densidade, de modo que mesmo uma grande quantidade de fase vítrea não proporcionou uma diferenciação elevada nestes parâmetros, em relação às temperaturas anteriores.

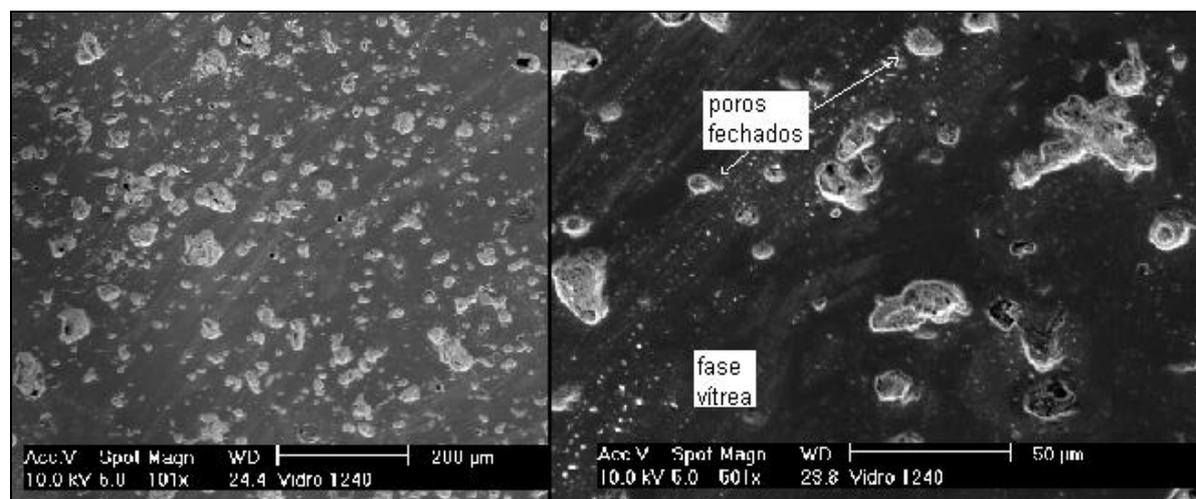


Figura 5.42: Fotomicrografia em MEV da porcelana pó de vidro queimada à temperatura de 1240°C. Aumento de 100x e 500x.

Na Figura 5.43, tem-se uma microestrutura bastante parecida à da Figura 5.42, fato que coincide com os dados de caracterização tecnológicas das duas amostras cujos valores são bastante próximos. Aparentemente, ocorreu uma diminuição no número de poros fechados, mas aumentou o diâmetro de poro, com aumento da temperatura de queima.

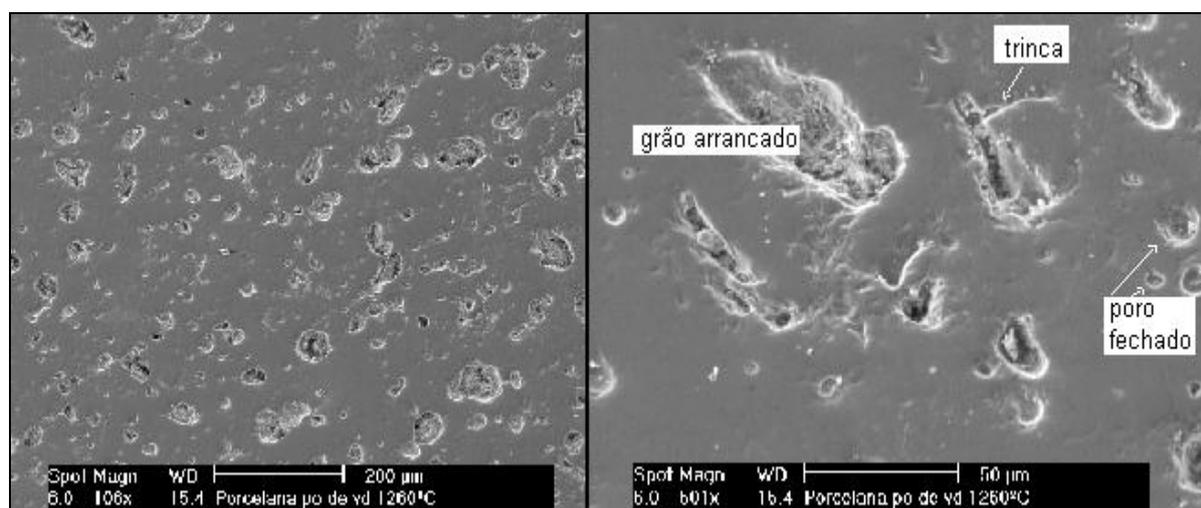


Figura 5.43: Fotomicrografia em MEV da porcelana pó de vidro queimada à temperatura de 1260°C. Aumento de 100x e 500x.

A Figura 5.44 mostra um elevado aumento do diâmetro de poro e o aparecimento de muitos poros abertos pelo polimento, portanto, esses poros são mais susceptíveis ao polimento, indicando uma resistência mecânica menor. Estas características diferem a microestrutura desta amostra, queimada a 1280°C, em relação às demais temperaturas de queima.

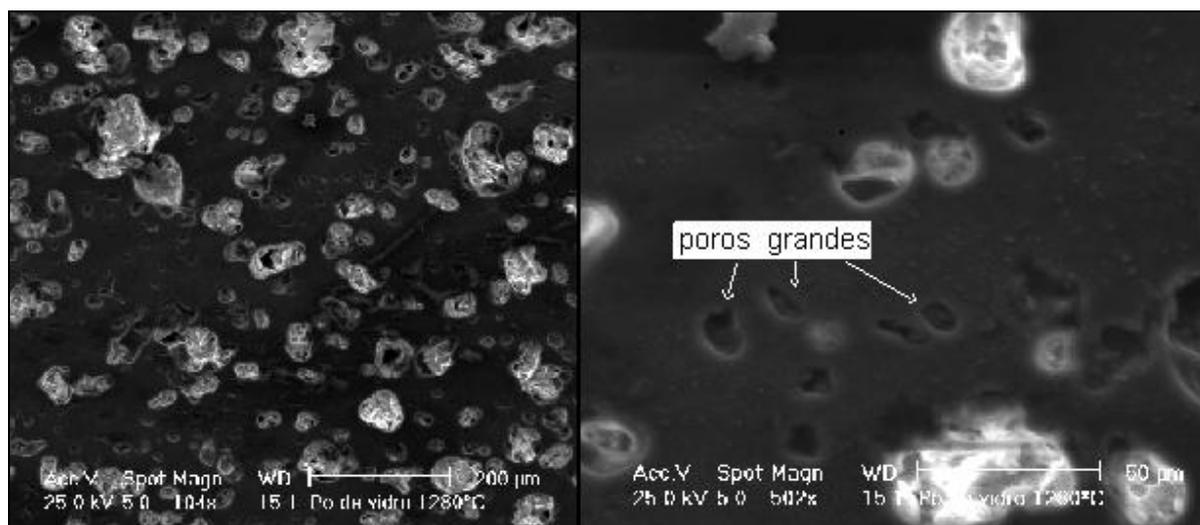


Figura 5.44: Fotomicrografia em MEV da porcelana pó de vidro queimada à temperatura de 1280°C. Aumento de 100x e 500x.

II-2) MICROESTRUTURA COM ATAQUE QUÍMICO

A microestrutura da porcelana pó de vidro foi analisada utilizando o ataque por ácido fluorídrico nas amostras durante a preparação das mesmas. Para esta investigação foram selecionadas algumas amostras na temperatura máxima de queima de 1240°C e 1280°C.

As Figuras 5.45 a 5.50 apresentam as amostras preparadas por ataque ácido, sugerindo a ausência de fase vítrea na superfície. A microestrutura consiste basicamente de uma matriz (fase vítrea + partículas cristalinas pequenas que não reagiram totalmente com a fase líquida), grãos de quartzo, relictos de argila (caulim que se transformam em mulita) e poros.

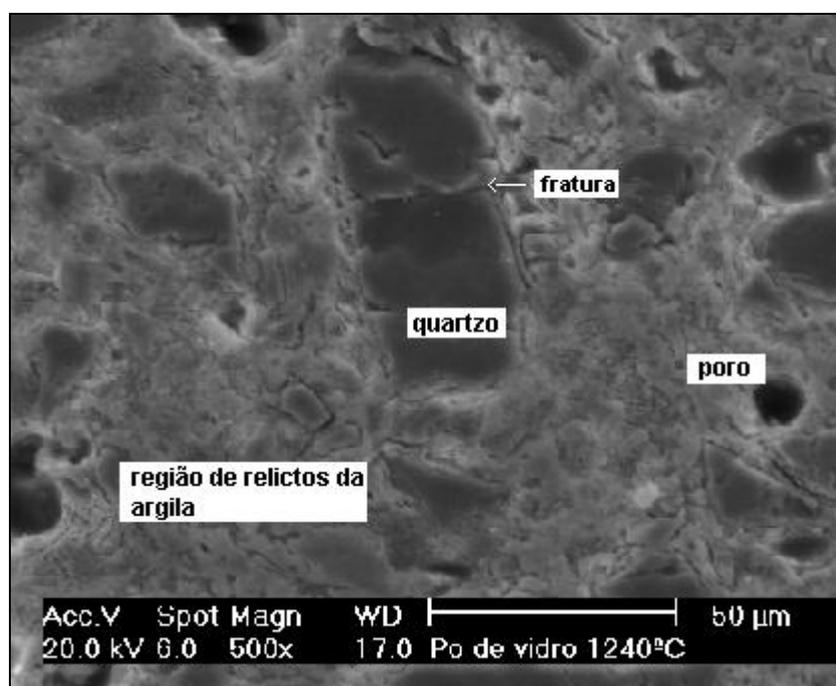


Figura 5.45: Fotomicrografia em MEV da superfície da porcelana pó de vidro, queimada à temperatura de 1240°C, e atacada com HF a 40% por 5s.

Na Figura 5.45, pode-se ver a microestrutura típica desta porcelana. Um grão de quartzo de maior tamanho exibindo fratura e outros grãos pequenos sem fratura. Estes se distinguem dos relictos da argila por apresentarem contraste mais escuro. É possível a presença de grãos pequenos de pó de vidro que não tenham se dissolvido completamente, mas dificilmente resistiriam ao ataque ácido (esta observação será verificada pela análise química puntual, via EDX, a seguir). Poros escuros são observados e possuem formato arredondado.

Por estarem na superfície, esses poros se não estivessem cobertos pela fase vítrea, contribuiriam para o aumento da absorção de água.

A Figura 5.46 apresenta uma vista transversal da amostra. O aspecto é semelhante à micrografia da Figura 5.45, porém há uma textura mais irregular com os grãos de quartzo mais soltos da matriz. Por não estarem na superfície, estes grãos devem gerar maior tensão e, por não sofrerem tanta exposição ao calor, deve ocorrer menor dissolução dos mesmos. A fratura entre grãos e matriz está indicada na Figura 5.46.

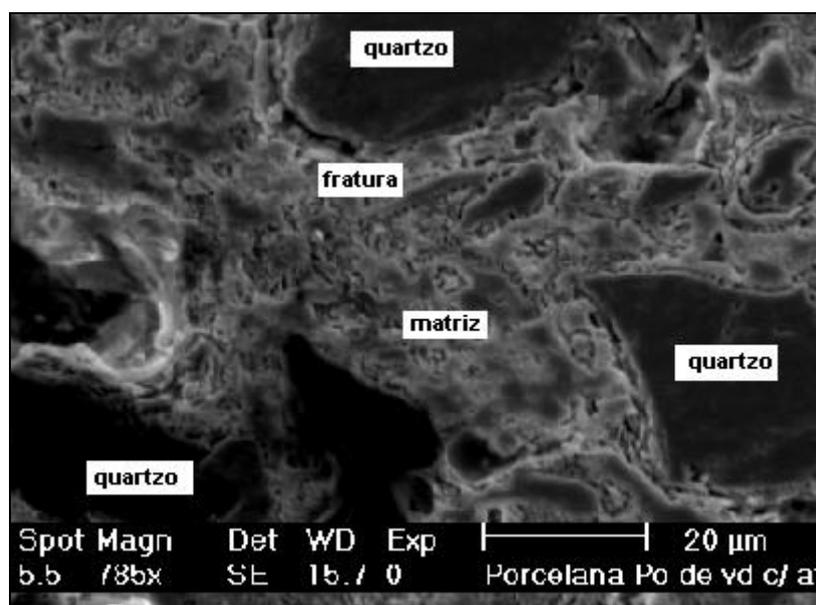


Figura 5.46: Fotomicrografia em MEV da secção transversal da porcelana pó de vidro, queimada à temperatura de 1240°C, e atacada com HF a 40% por 5s.

A Figura 5.47 mostra uma comparação entre a mesma amostra queimada em 1240°C, só que diferentes regiões são apresentadas. No lado esquerdo da micrografia, correspondente à superfície, observa-se uma maior regularidade na textura e poros de menor tamanho, do que na região transversal (lado direito da Figura 5.47), que representa uma zona mais próxima ao centro da peça. A região da casca, portanto, exerce uma influência positiva sobre a resistência mecânica, assim como salientou Kobayashi (1992).

Na magnitude de 1500x (Figura 5.48), fica clara a microestrutura da porcelana pó de vidro. Pode-se partir do pressuposto que devem restar na amostra somente duas fases: uma região correspondente à argila (que pode estar parcialmente ou totalmente transformada em mulita) e as partículas de quartzo, já que a região do pó de vidro não deve aparecer, pois este forma a fase vítrea e é facilmente dissolvida por ataque ácido, durante a preparação das

amostras. Assim, tem-se as partículas de quartzo de contorno bem definido e contraste escuro, e a região da argila de aspecto disforme.

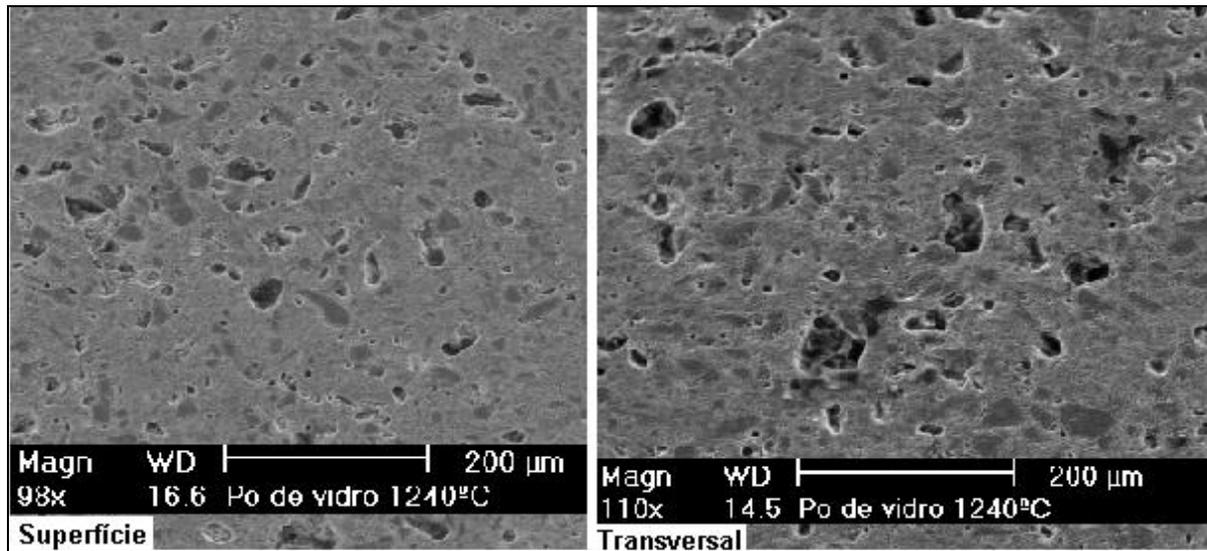


Figura 5.47: Fotomicrografia em MEV da superfície (esquerda) e da secção transversal (direita) da porcelana pó de vidro, queimada à temperatura de 1240°C, e atacada com HF a 40% por 5s. Aumento de 100x.

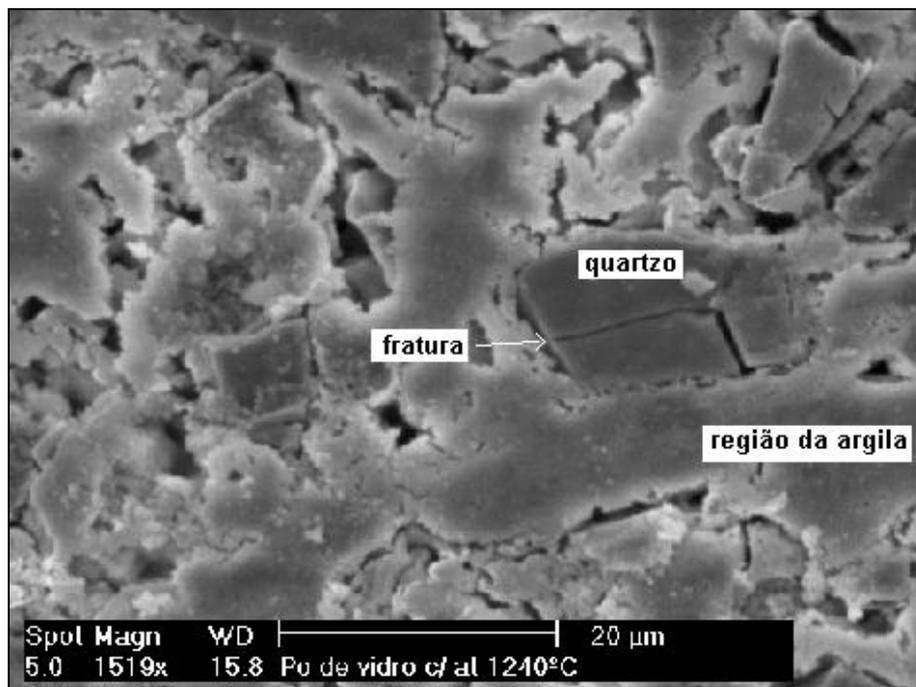


Figura 5.48: Fotomicrografia em MEV da secção transversal da porcelana pó de vidro, queimada à temperatura de 1240°C. Ataque com HF 40% por 5s.

A utilização de uma magnitude elevada na Figura 5.49 destaca a morfologia da mulita. Esta apresenta um aspecto mais solto na região de contorno, devido à maior reação com a fase vítrea. A região da matriz mostra uma aparência de profunda corrosão devido ao ataque ácido.

Nesta região da matriz, encontra-se a fase vítrea e possivelmente a anortita (detectada por difração de raios-X).

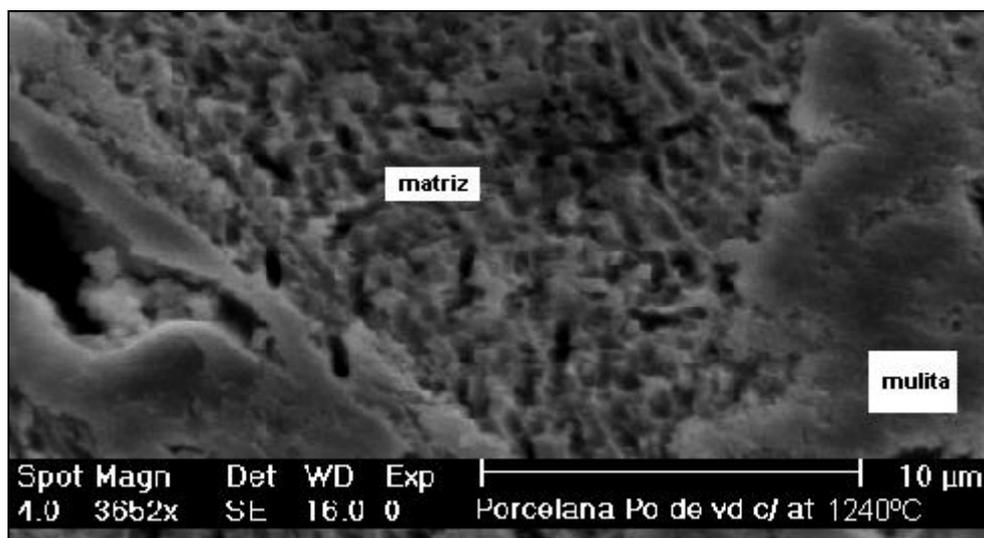


Figura 5.49: Fotomicrografia em MEV da secção transversal da porcelana pó de vidro, queimada à temperatura de 1240°C. Ataque com HF 40% por 5s.

Em uma temperatura elevada como a temperatura de 1280°C, espera-se maior reação da fase vítrea com as fases cristalinas e o produto resultante deve ser mais susceptível ao ataque ácido, portanto, uma textura mais irregular, reforçada pelos vazios correspondentes às bolhas. A presença de um poro de elevada dimensão (Figura 5.50) explica as características técnicas desta amostra, como aumento de absorção de água e menor resistência mecânica.

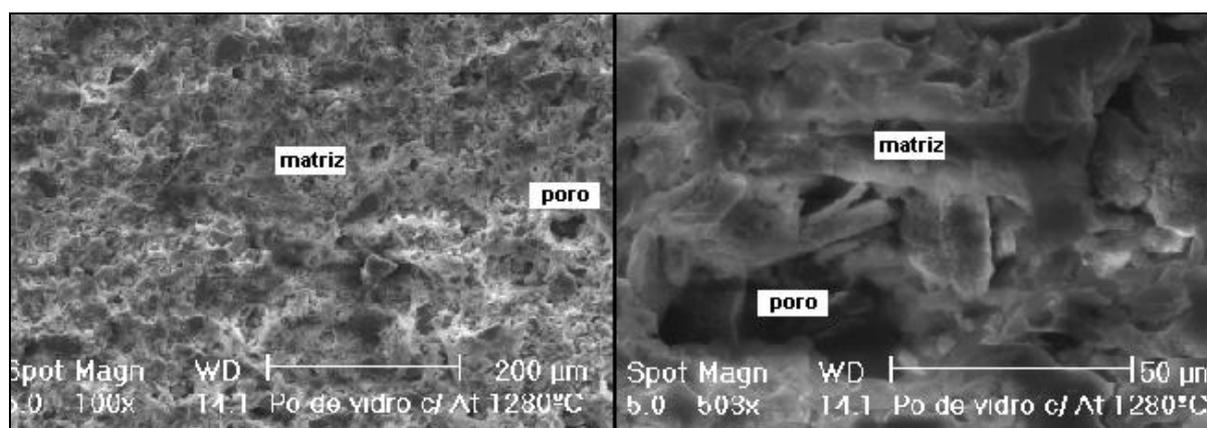


Figura 5.50: Fotomicrografia em MEV da secção transversal da porcelana pó de vidro, queimada à temperatura de 1280°C. Ataque com HF 40% por 5s. Aumento de 100x e 500x.

II-3) ANÁLISE POR MICROSSONDA EDX

A análise por microsonda acoplada ao microscópio eletrônico de varredura das amostras da porcelana pó de vidro foram realizadas seguindo o mesmo procedimento das amostras da porcelana tradicional.

A Figura 5.51 apresenta a micrografia de uma amostra de porcelana pó de vidro, queimada à temperatura de 1240°C, e atacada com HF 20% por 10s. Nela são indicados por *A*, *B*, *C* e *D* diferentes fases, objeto de análise por microsonda. O ponto *A* indica uma região da argila; o ponto *B*, uma região de argila e fase vítrea na matriz em forma de reentrâncias; o ponto *C*, uma região de argila fortemente atacada pela fase vítrea na matriz e o ponto *D*, uma partícula de quartzo.

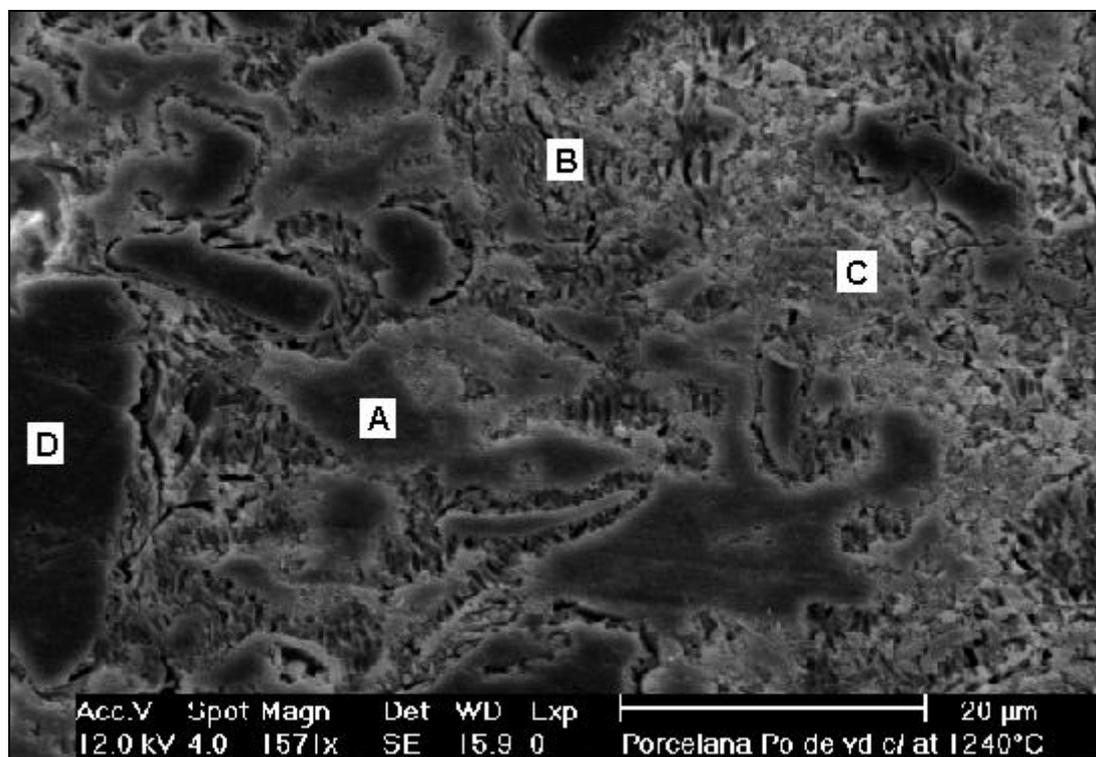


Figura 5.51: Fotomicrografia em MEV da porcelana pó de vidro, queimada à temperatura de 1240°C, e atacada com HF 20% por 10s. A, B, C e D são pontos selecionados para análise por microsonda. Aumento de 1500x.

A Figura 5.52 mostra o resultado da análise química realizada por microsonda nos pontos selecionados e indicados na Figura 5.51.

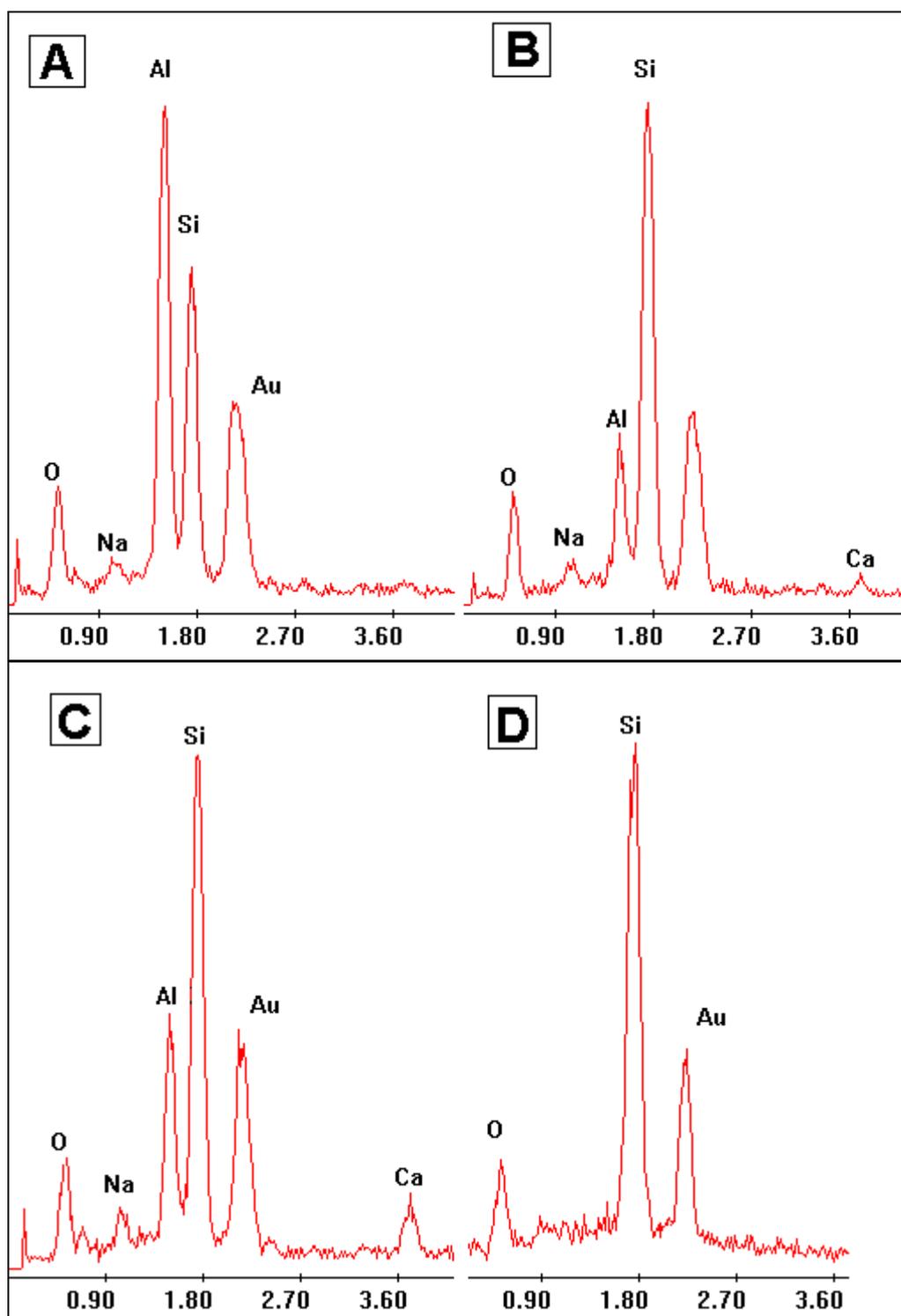


Figura 5.52: Análise elementar quantitativa por microsonda EDX acoplada ao MEV da amostra pó de vidro, queimada à temperatura de 1240°C, e atacada com HF 20% por 10s. Espectogramas dos pontos (A, B, C e D) mostrados na Figura 5.51. O pico “Au” corresponde ao material de revestimento da amostra.

A Tabela 5.6 apresenta a relação entre as fases formadas (Figura 5.51) e a análise elementar por microsonda (Figura 5.52). Baseado nos dados dessa tabela, pode-se supor que o ponto *A* corresponde à mulita, podendo ser desprezado o pico pequeno de sódio (em uma maior magnitude, fica mais definida a morfologia da mulita, como na Figura 5.49 do item II-2). Por outro lado, a presença de sódio sugere ataque pela fase vítrea, neste caso, a ausência de cálcio é justificada pela maior mobilidade e quantidade de sódio. Os pontos *B* e *C* apresentam a microestrutura da matriz que pode apresentar variação de composição, mas certamente predomina a fase vítrea (estando mais corroída em *B* e restando maior quantidade de relictos de argila em *C*), podendo estar presente relictos da argila e/ou mulita e a fase anortita. Esta não foi, entretanto, identificada, utilizando este tipo de análise, provavelmente, devido à grande difusão da fase líquida rica em sódio, aparecendo este elemento por quase todas regiões da amostra. O ponto *D* corresponde a uma partícula de quartzo.

Tabela 5.6: Relação entre a análise elementar por microsonda e as fases formadas, conforme as Figuras 5.51 e 5.52.

Pontos (Fig. 5.52)	Região (Fig. 5.51)	Elementos	Fase Principal	Fase Secundária (ou provável)
<i>A</i>	argila	Si, Al, O, Na (pouco)	mulita	relictos argila e fase vítrea (pouco)
<i>B</i> e <i>C</i>	matriz	Si, Al, O, Na, Ca	fase vítrea corroída	relictos argila, mulita, anortita
<i>D</i>	partícula escura	Si, O	quartzo	

IV) FASES FORMADAS

A análise por difração de raios-X das fases formadas mostrou a presença de quartzo (SiO_2), mulita ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) e anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), para todas amostras no intervalo de temperatura de 1200°C a 1280°C . A fase anortita é uma fase peculiar a esta porcelana, já que uma porcelana tradicional apresenta geralmente apenas quartzo, mulita e fase vítrea. As Figuras 5.53 a 5.57 apresentam os difratogramas das temperaturas de queima de 1200°C a 1280°C .

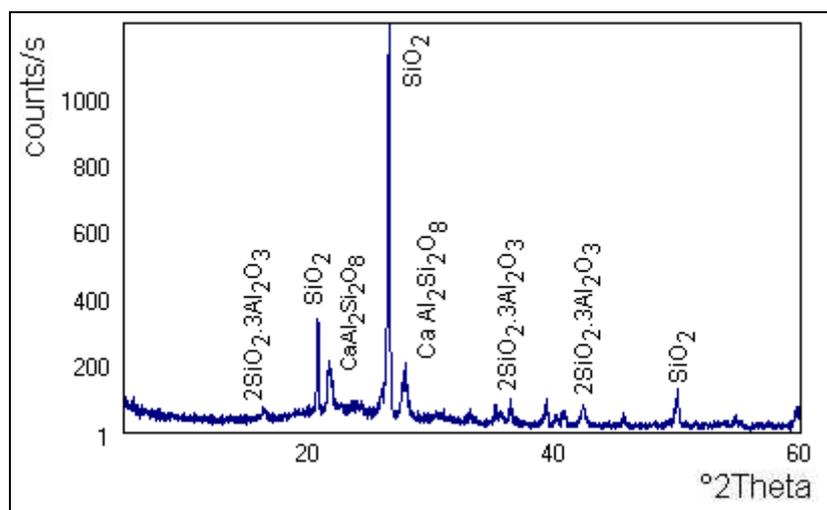


Figura 5.53: Difratoograma da porcelana pó de vidro queimada à temperatura de 1200°C .

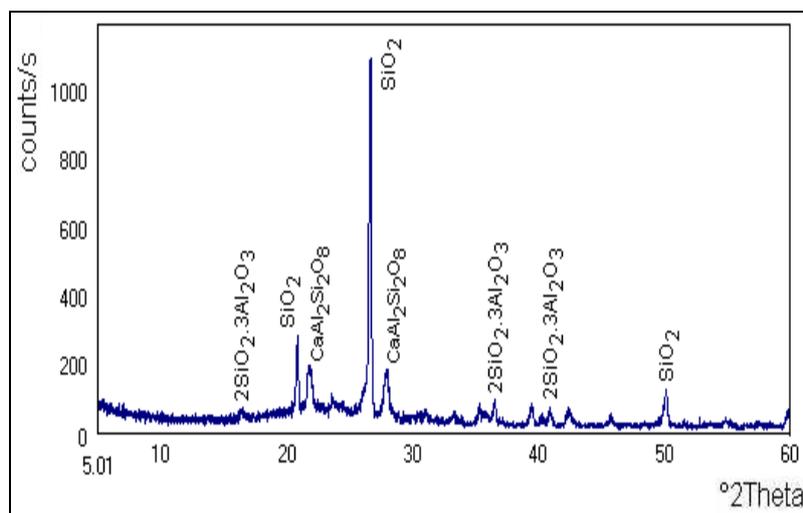


Figura 5.54: Difratoograma da porcelana pó de vidro queimada à temperatura de 1220°C .

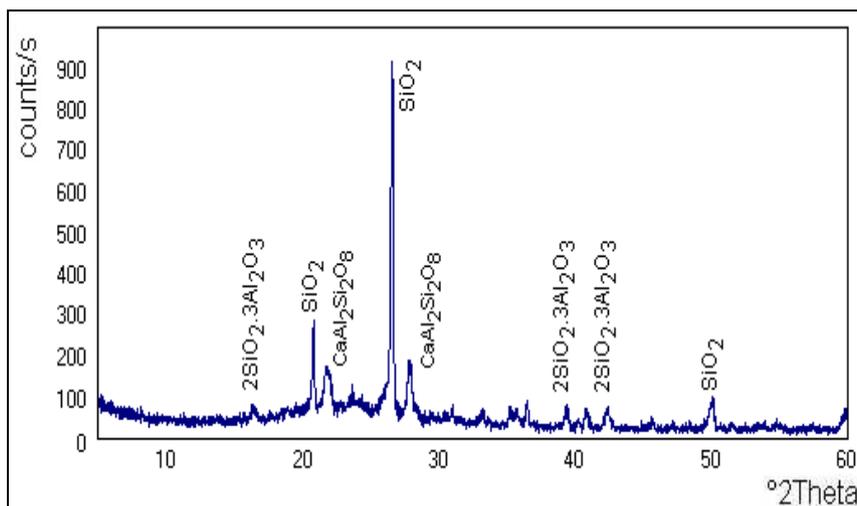


Figura 5.55: Difratoograma da porcelana pó de vidro queimada à temperatura de 1240°C.

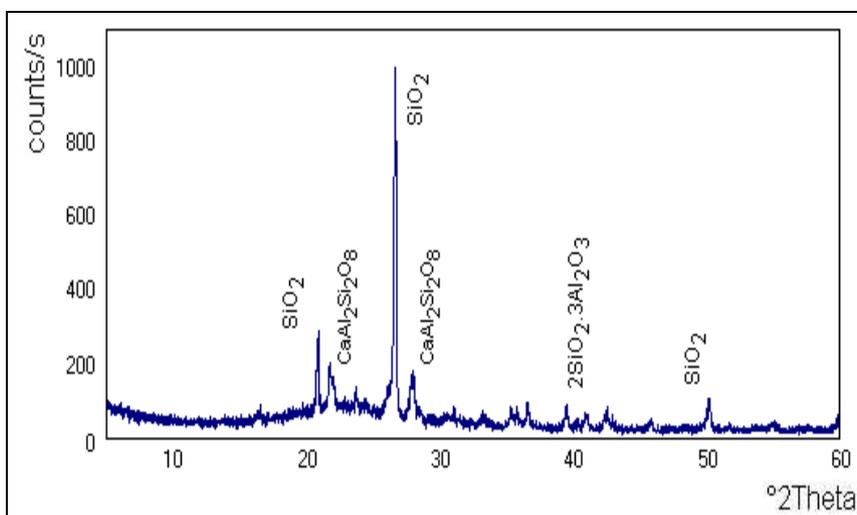


Figura 5.56: Difratoograma da porcelana pó de vidro queimada à temperatura de 1260°C.

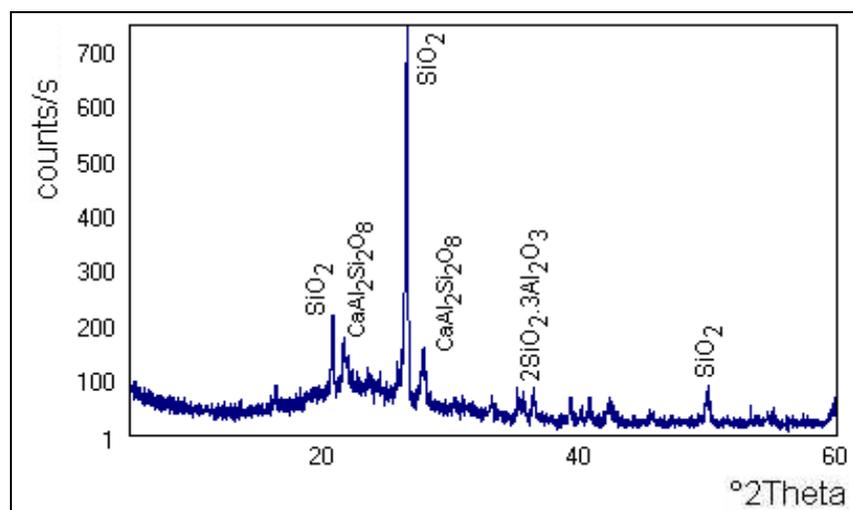


Figura 5.57: Difratoograma da porcelana pó de vidro queimada à temperatura de 1280°C.

5.2 COMPARAÇÃO ENTRE A PORCELANA TRADICIONAL E A PORCELANA DE PÓ DE VIDRO

5.2.1 COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉCNICAS

Para se comparar os dados de caracterização tecnológica entre a formulação da porcelana tradicional e a porcelana pó de vidro, foram confeccionadas três curvas, onde são plotados os valores de absorção de água e retração linear (curva de gresificação), do módulo de ruptura e da densidade. O objetivo desta comparação é a análise da qualidade da porcelana pó de vidro (caulim, quartzo e pó de vidro soda-cálcico) frente a uma porcelana tradicional (caulim, quartzo e feldspato), sendo que ambas foram preparadas empregando-se o mesmo procedimento experimental. A fim de se comparar ambas formulações, obteve-se a mesma densidade a seco, cerca de $1,80 \text{ g/cm}^3$ para porcelana tradicional e $1,81 \text{ g/cm}^3$ para porcelana pó de vidro, queimado-as em um mesmo ciclo térmico.

A) CURVAS DE GRESIFICAÇÃO

A Figura 5.58 apresenta as curvas de gresificação de ambas formulações.

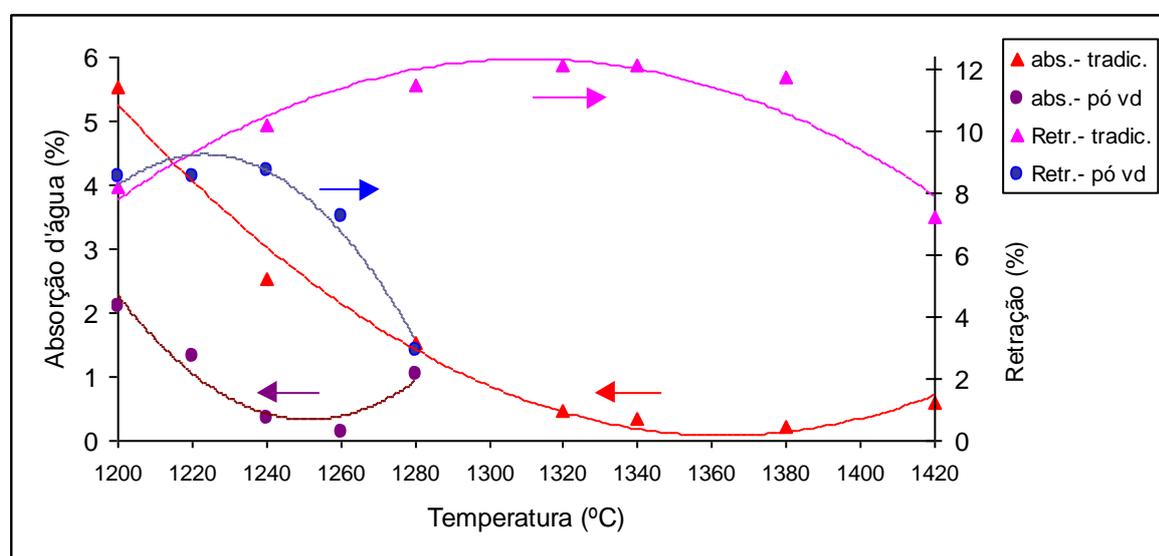


Figura 5.58: Comparação da curva de gresificação da porcelana tradicional (tradic.) com a da porcelana pó de vidro (pó vd). Retração linear (Retr.) e Absorção de água (abs.).

A utilização do pó de vidro proporciona às peças a gresificação em uma temperatura bem mais baixa, cerca de 100°C a menos do que as peças com feldspato, como mostra a Figura 5.58. Assim, um valor de absorção de água de 0,39% é obtido na temperatura de

1240°C enquanto um valor de 0,34% para a porcelana tradicional só é alcançado em 1340°C. Considerando-se a retração linear, a formulação de pó de vidro atinge uma baixa absorção com uma retração de 8,8%, enquanto a porcelana tradicional alcança uma retração de 12,2%. Este aspecto dá uma vantagem ao uso de pó de vidro como fundente, pois além da menor temperatura, garante uma menor retração, o que dificilmente ocorre com fundentes enérgicos. Na comparação entre um feldspato potássico com um sódico, por exemplo, Llorens (2000) apresenta curvas de gresificação que mostram a menor temperatura de queima, para baixas absorções de água, alcançada pelo feldspato sódico, entretanto, uma retração mais elevada é obtida. Em geral, uma maior retração leva a maiores deformações das peças, portanto, a menor retração utilizando o pó de vidro é uma vantagem em relação ao feldspato.

O intervalo de queima da porcelana tradicional é mais amplo que a de pó de vidro. Esta permite uma queima entre 1240-1260°C, onde as propriedades das peças são semelhantes, enquanto aquela, apresentou um intervalo de 1320-1380°C, para peças de características semelhantes. Um intervalo de queima mais amplo garante uma maior segurança na hora da queima, pois, em um forno industrial, é comum a variação de temperatura em decorrência da distância da zona de chama. Isto acarreta diferenças nas peças, proporcionando a desclassificação de itens fora das especificações técnicas. A porcelana pó de vidro, portanto, possui um intervalo mais restrito, exigindo um processo de controle mais rígido, sob pena de ter um maior índice de perda na produção.

A temperatura mais baixa de queima alcançada pela formulação de pó de vidro significa um ganho energético considerável, constituindo, portanto, uma grande vantagem da utilização desta formulação.

A utilização de pó de vidro como fundente nestes experimentos, provou que o mesmo é tecnicamente viável, além de possuir uma qualidade rara: permite uma temperatura mais baixa de queima, como outros fundentes enérgicos (feldspatos sódicos, feldspatos + compostos de magnésio), mas com uma retração linear menor do que um fundente convencional, considerando a metodologia experimental empregada nestes testes.

B) MÓDULO DE RUPTURA E DENSIDADE

Na Figura 5.59, tem-se a comparação da resistência mecânica indicada pelo módulo de ruptura (MOR) das duas formulações de porcelana. Nas temperaturas mais baixas, a utilização de pó de vidro produz peças com uma resistência mecânica bem mais elevada, chegando a 30,7 MPa em 1200°C, enquanto que a porcelana tradicional, nesta temperatura, atinge 23,8

MPa. Na temperatura de 1240°C, foi encontrado o maior módulo de ruptura para a formulação pó de vidro, cerca de 38 MPa, sendo que acima desta temperatura a resistência mecânica decai à medida que aumenta a temperatura. A formulação tradicional só alcança o seu maior módulo de ruptura (46 MPa) em 1340°C. Como na análise da curva de gresificação (Figura 5.58), a porcelana pó de vidro alcança suas melhores características tecnológicas, em uma temperatura menor.

A resistência mecânica máxima da porcelana tradicional foi consideravelmente maior que da porcelana pó de vidro, sendo necessária, entretanto, uma análise mais profunda deste aspecto, antes de se chegar a alguma conclusão definitiva. A resistência mecânica é uma propriedade complexa e depende de uma série de fatores, como tamanho e distribuição de poros, tamanho de trincas, fases formadas, etc, sendo difícil de dizer se o fator que determina a resistência mecânica das peças neste experimento é uma característica decorrente da preparação das amostras (conformação, secagem e queima), ou uma consequência de uma qualidade intrínseca, diretamente relacionada com o fundente empregado.

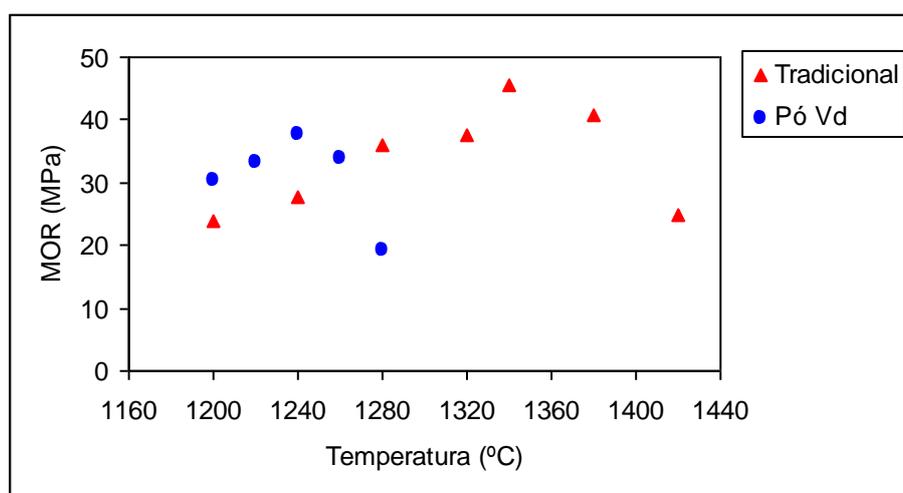


Figura 5.59: Comparação do módulo de ruptura (MOR) da porcelana tradicional com o da porcelana pó de vidro (pó Vd).

A comparação da densidade em relação à temperatura de queima entre as duas formulações é apresentada na Figura 5.60. Sabe-se que a perda de peso devido à queima das duas formulações é aproximadamente o mesmo (cerca de 7,4%) e a média do peso final das amostras da porcelana pó de vidro é de 17,2g, enquanto para tradicional é 17g por peça, de modo que qualquer diferença de densidade é consequência da variação de volume. Como a absorção de água é praticamente nula nas duas formulações, a porcelana de pó vidro deve

possuir maior quantidade de porosidade fechada. Este fato será verificado na análise da microestrutura.

A porcelana tradicional apresenta uma maior densificação, chegando a uma densidade de $2,48 \text{ g/cm}^3$, para a temperatura de maior resistência mecânica (1340°C), já a porcelana pó de vidro teve uma densidade de $2,28 \text{ g/cm}^3$, em 1240°C . Quanto maior a densificação final, menor é a probabilidade de se formarem os defeitos de planaridade e ortogonalidade.

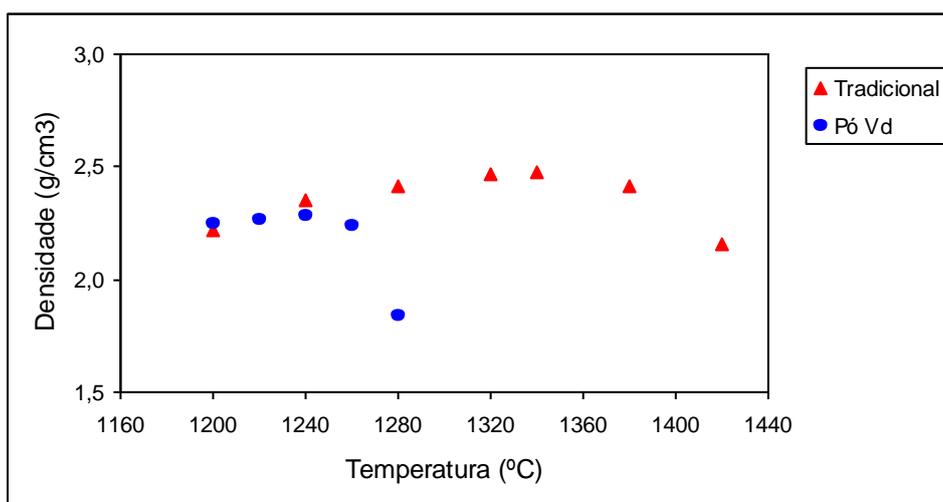


Figura 5.60: Comparação da densidade final da porcelana tradicional com a da porcelana pó de vidro (pó Vd).

Analisando-se as Figuras 5.59 e 5.60, nota-se que dentro de uma mesma formulação, a maior resistência mecânica é encontrada na mesma temperatura que foi atingida a densidade máxima, podendo-se estabelecer uma relação entre estes parâmetros. No entanto, mesmo um menor valor de densidade pode atingir uma resistência mecânica maior, se forem comparados estes valores, entre as duas formulações. Neste caso, o fator de maior influência é a absorção de água, ou seja, a porosidade aberta é que controla a resistência mecânica, já que o maior defeito é o que controla a resistência. Para analisar a relação entre estes parâmetros, confeccionou-se a Tabela 5.7. Por essa tabela, fica claro que a resistência máxima é alcançada quando a absorção de água é quase nula, mas não necessariamente a menor absorção de água (deve-se ressaltar que para valores muito baixos de absorção de água, este parâmetro perde a precisão), porém, coincide sempre com a maior densidade das peças. O fato da porcelana pó de vidro não alcançar maiores valores de densidade, mesmo partindo de uma densidade inicial igual à da porcelana tradicional (corpos a verde), leva a crer que dificilmente alcançará uma resistência mecânica tão elevada quanto à da porcelana tradicional. No entanto, convém

ressaltar que o valor de 38 MPa já é suficientemente alto para a maioria dos produtos de porcelanas, inclusive o grês porcelanato.

Tabela 5.7: Comparação da absorção de água, densidade e MOR entre as porcelanas tradicional e pó de vidro, em relação a temperatura de queima.

Temperatura	Porcelana tradicional			Porcelana pó de vidro		
	abs. de água (%)	Densidade (g/cm ³)	MOR (MPa)	abs. de água (%)	Densidade (g/cm ³)	MOR (MPa)
1200	5,52	2,22	23,8	2,13	2,25	30,7
1220	-	-	-	1,35	2,26	33,4
1240	2,55	2,35	27,7	0,39	2,28	37,9
1260	-	-	-	0,15	2,23	33,9
1280	1,53	2,41	36,0	1,06	1,84	19,6
1320	0,46	2,47	37,7	-	-	-
1340	0,34	2,48	45,7	-	-	-
1380	0,22	2,42	40,6	-	-	-
1420	0,59	2,16	25,0	-	-	-

5.2.2 COMPARAÇÃO DA MICROESTRUTURA

I) COMPARAÇÃO DA MICROESTRUTURA DAS AMOSTRAS COM FASE VÍTREA. PREPARAÇÃO SEM ATAQUE QUÍMICO

As microestruturas da porcelana tradicional e da porcelana pó de vidro são comparadas, a fim de se elucidar as questões surgidas na análise dos dados de caracterização tecnológica.

A Figura 5.61 mostra a microestrutura das duas porcelanas queimadas a 1200°C. Observa-se que nesta temperatura é possível encontrar a presença de porosidade aberta (ou interconectada) nas duas formulações. A porcelana tradicional apresenta reentrâncias por toda superfície, enquanto a porcelana pó de vidro mostra uma superfície porosa e uma lisa. Os valores encontrados na medição da absorção de água são para porcelana tradicional de 5,1% e para porcelana pó de vidro 2,1%. Salienta-se que a região analisada corresponde ao interior da peça e não à sua superfície e os dados de absorção são dependentes da microestrutura superficial. No entanto, a tendência é que o aspecto apresentado no interior da peça seja similar na superfície, ou seja, uma amostra com maior porosidade no interior mantém esta característica na superfície em relação à outra amostra, mesmo com a diminuição progressiva de porosidade do centro à superfície, comparando amostras de um mesmo ciclo térmico.

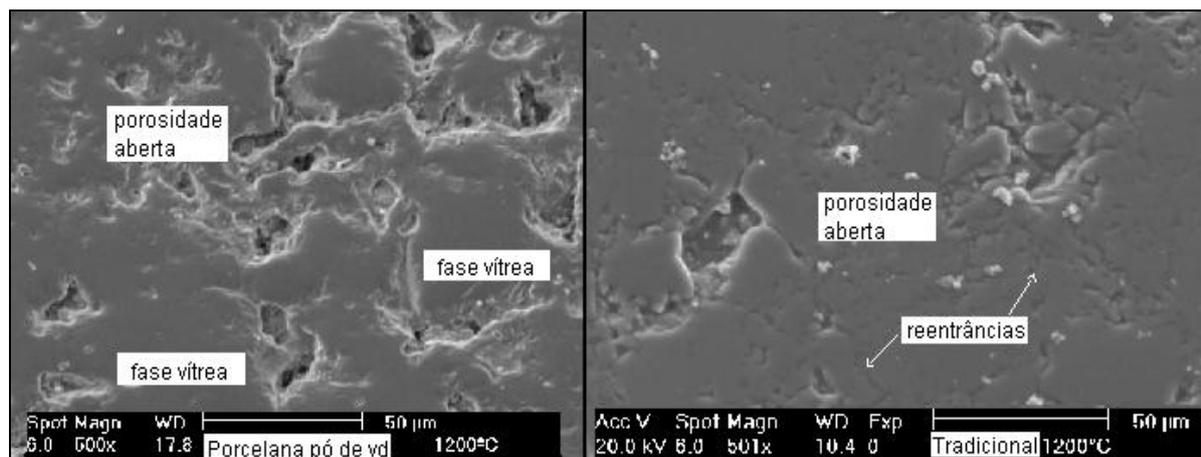


Figura 5.61: Fotomicrografia em MEV das microestruturas da porcelana pó de vidro e da porcelana tradicional ambas queimadas à temperatura de 1200°C. Aumento de 500x.

Na Figura 5.62, tem-se a comparação das amostras das duas formulações queimadas na temperatura de 1240°C. O pó de vidro é um fundente mais enérgico que o feldspato, propiciando a maior formação de fase vítrea em uma temperatura mais baixa, já que o aumento de temperatura causa o amolecimento do vidro, baixando a viscosidade do líquido, favorecendo a reação com a sílica/silicatos, sendo, portanto, o pó de vidro mais reativo. Esta propriedade faz com que a porcelana pó de vidro esteja completamente vitrificada nesta temperatura, de modo que a porosidade fica isolada (fechada). Isto explica o baixo valor de absorção de água e a elevada resistência mecânica, expressa pelo módulo de ruptura. De modo diferente, a amostra com feldspato ainda possui quantidade considerável de porosidade interconectada, que determina as suas propriedades, embora, tenha-se notado a presença de fase vítrea, mas em quantidade insuficiente para cobrir toda a amostra. Estas características são expressas numericamente pelos valores de absorção de água da ordem de 0,39% para porcelana pó de vidro e de 1% para porcelana tradicional. Portanto, o aumento de 40°C em relação às porcelanas apresentadas na Figura 5.61, causa modificações profundas na formulação pó de vidro, mas não trouxe o mesmo efeito na porcelana tradicional.

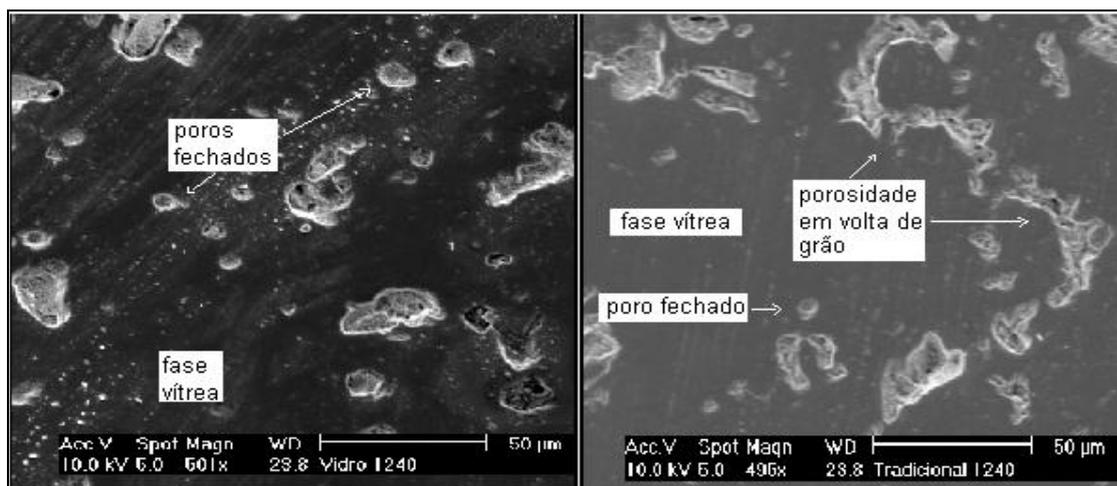


Figura 5.62: Fotomicrografia em MEV das microestruturas da porcelana pó de vidro e da porcelana tradicional ambas queimadas à temperatura de 1240°C. Aumento 500x.

A Figura 5.63 apresenta a comparação das duas formulações de porcelanas queimadas a 1280°C. A microestrutura é bastante diferente entre as duas amostras. No lado esquerdo da Figura 5.63, onde está representada a porcelana pó de vidro, observa-se uma grande quantidade de poros grandes de forma arredondada, como resultado do aprisionamento de gás na fase vítrea. Na porcelana tradicional, lado direito da Figura 5.63, nota-se ainda a presença de porosidade aberta, fato que só ocorria em temperaturas mais baixas na porcelana pó de vidro, ou seja, observa-se que o tipo de fundente apresenta um efeito marcante na microestrutura, de modo que enquanto a porcelana tradicional ainda não obteve uma vitrificação completa, a porcelana pó de vidro já passou da temperatura ideal de queima e a elevação da mesma (como na temperatura de 1280°C, apresentada na Figura 5.63), só será prejudicial à qualidade da peça cerâmica.

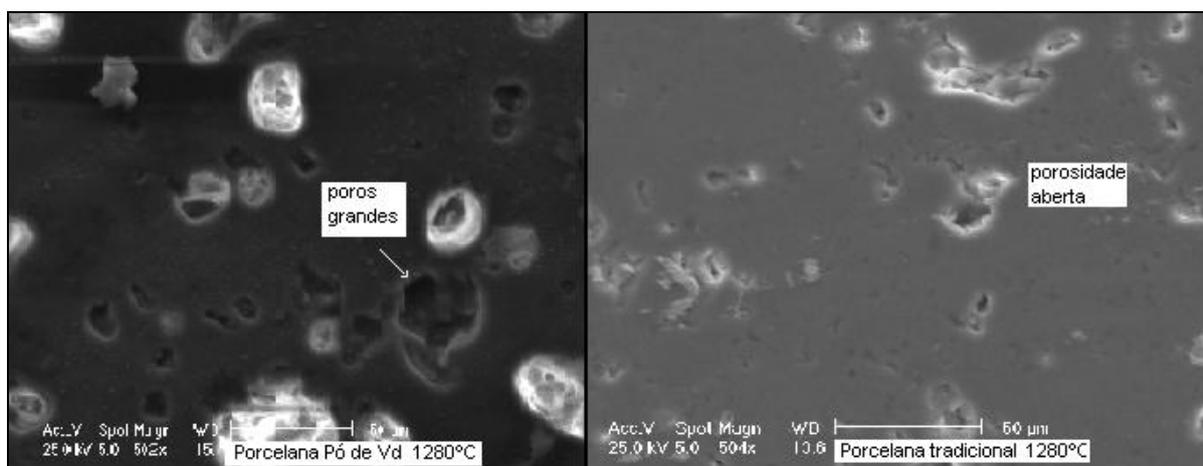


Figura 5.63: Fotomicrografia em MEV das microestruturas da porcelana pó de vidro e da porcelana tradicional ambas queimadas à temperatura de 1280°C. Aumento 500x.

A microestrutura da porcelana pó de vidro na temperatura de 1280°C é semelhante à microestrutura que a porcelana tradicional adquire na temperatura de 1420°C (Figura 5.15 Item 5.1.1). É preciso um aumento de 140°C na temperatura de queima, para a porcelana tradicional apresentar uma microestrutura similar à porcelana pó de vidro da Figura 5.63 (à esquerda).

A comparação entre as duas porcelanas na temperatura em que ambas alcançaram as melhores características técnicas (maior MOR) é apresentada na Figura 5.64. Assim, tem-se a porcelana pó de vidro queimada na temperatura de 1240°C e a porcelana tradicional em 1340°C.

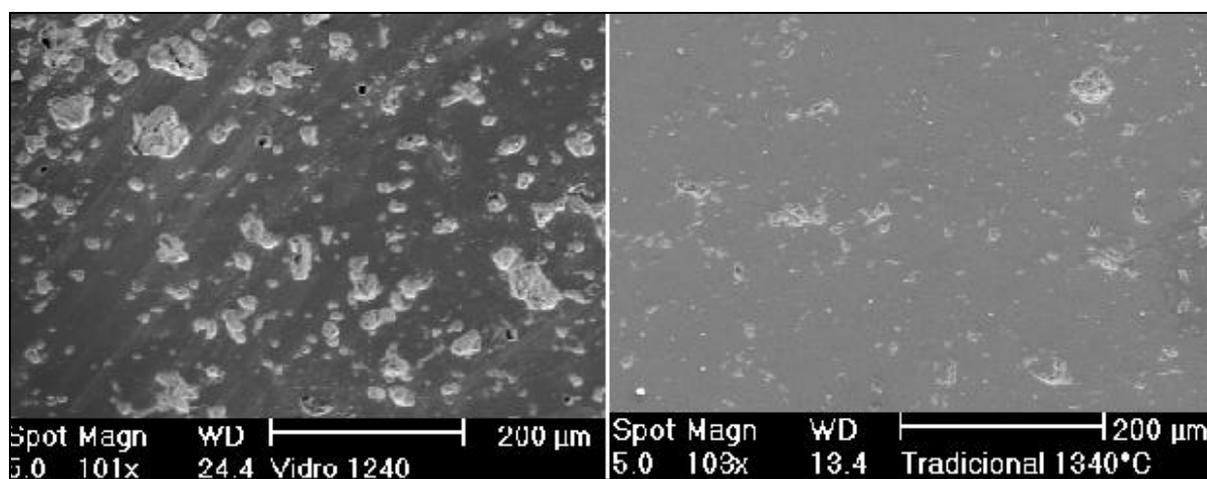


Figura 5.64: Fotomicrografia em MEV das microestruturas da porcelana pó de vidro (queimada 1240°C) e da porcelana tradicional (queimada a 1340°C). Aumento 100x.

Observa-se na Figura 5.64 que a porcelana pó de vidro possui um maior número de bolhas com maior diâmetro. Embora a porcelana tradicional possa apresentar bolhas de igual tamanho, já que estas podem ser aumentadas por coalescência, este fenômeno tende a ser menos freqüente nesta formulação.

Para se comparar a porosidade presente nas duas formulações, empregou-se o método de análise puntual de imagem (descrito no item 4.2.11) na Figura 5.64. Aproximadamente o dobro de porosidade foi encontrado na porcelana pó de vidro em relação à porcelana tradicional. Considerando que tudo que está em branco na Figura 5.64 como porosidade, foi estimado em 33% e 17% a porosidade fechada para porcelana pó de vidro e tradicional, respectivamente. Quando se considera como porosidade a parte branca de geometria perfeitamente arredonda, chega-se a 13,5% para a primeira e 5% para a segunda. Neste caso, a

parte branca assimétrica na micrografia corresponde a grãos arrancados pelo polimento. Portanto, a análise visual explica a diferença de densidade entre as duas formulações, apresentadas na Tabela 5.7.

Na Figura 5.65, utilizando-se uma magnitude de 1500x e analisando-se a superfície da peça, pode-se ver uma grande quantidade de (micro) bolhas que não chegam a romper a superfície, contribuindo somente para a porosidade fechada.

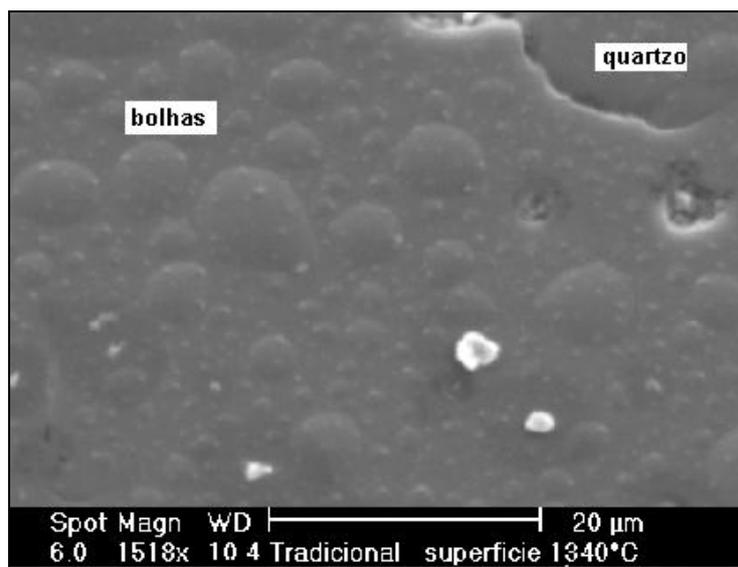


Figura 5.65: Fotomicrografia em MEV da microestrutura da porcelana tradicional queimada à temperatura de 1340°C. Aumento 1500x.

II) COMPARAÇÃO DA MICROESTRUTURA DAS AMOSTRAS SEM FASE VÍTREA. PREPARAÇÃO COM ATAQUE QUÍMICO

As amostras foram preparadas por ataque ácido (HF), retirando-se a fase vítrea superficial, analisando-se principalmente as fases cristalinas restantes.

Na Figura 5.66, pode ser visto que somente a porcelana tradicional apresentou relictos de argila (caulim) em uma dimensão facilmente perceptível. A porcelana pó de vidro deve apresentar relictos mais atacados pela fase vítrea, estando incorporados à matriz que envolve as partículas mais refratárias. Outras fases são de difícil identificação nesta magnitude.

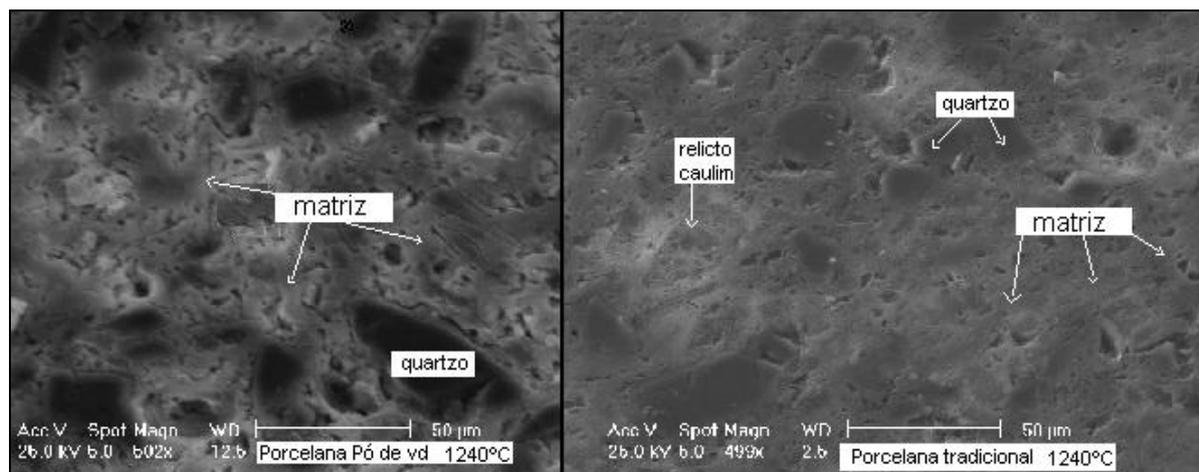


Figura 5.66: Fotomicrografia em MEV das microestruturas da porcelana pó de vidro e da porcelana tradicional ambas queimadas à temperatura de 1240°C e atacadas com HF a 40% por 10s. Aumento 500x.

A Figura 5.67 mostra uma comparação entre as duas porcelanas na temperatura ótima de queima respectiva a cada formulação. Como pode ser visto, somente a porcelana tradicional apresenta a mulita secundária. Esta fase em forma de agulhas prismáticas pode explicar a diferença na resistência mecânica entre as duas porcelanas. Assim, o intertravamento tipo feltro das agulhas estaria contribuindo para o aumento da resistência mecânica, como foi citado por Carty (1998). Esta hipótese faz sentido considerando que a quantidade e tamanho de partícula de quartzo devem ser próximas nas duas porcelanas (como as partículas indicadas na Figura 5.67). Outro aspecto importante na Figura 5.67 é a maior quantidade de fases cristalinas na porcelana tradicional, pois a porcelana pó de vidro apresenta espaços vazios, como no canto superior à esquerda, onde certamente se encontrava a fase vítrea. Assim, a grande diferença passa a ser a influência do feldspato, já que além de formador de fase vítrea, propicia uma grande quantidade de fase cristalina (mulita secundária).

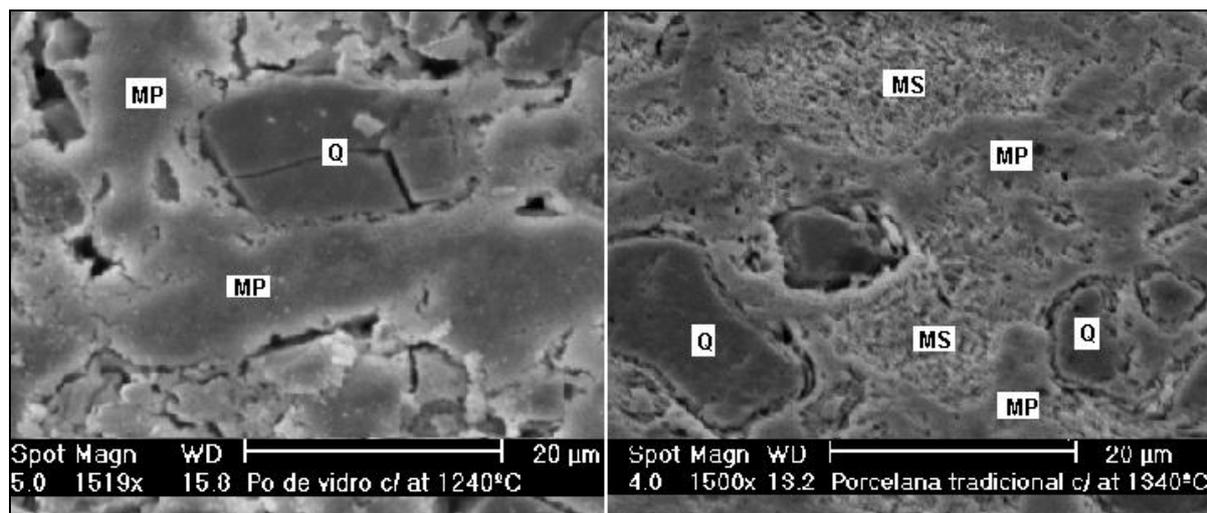


Figura 5.67: Fotomicrografia em MEV das microestruturas da porcelana pó de vidro (queimada 1240°C) e da porcelana tradicional (queimada a 1340°C), atacadas com HF a 40% por 10s. Aumento 1500x. Q = quartzo; MP = mulita primária e MS = mulita secundária.

5.1.3 COMPARAÇÃO DAS FASES PRESENTES

A Figura 5.68 mostra as fases formadas da amostra da porcelana pó de vidro e a Figura 5.69, da porcelana tradicional. Ambas foram queimadas na temperatura mais apropriada para cada formulação, ou seja, aquela que foram alcançadas as melhores características técnicas (como maior módulo de ruptura).

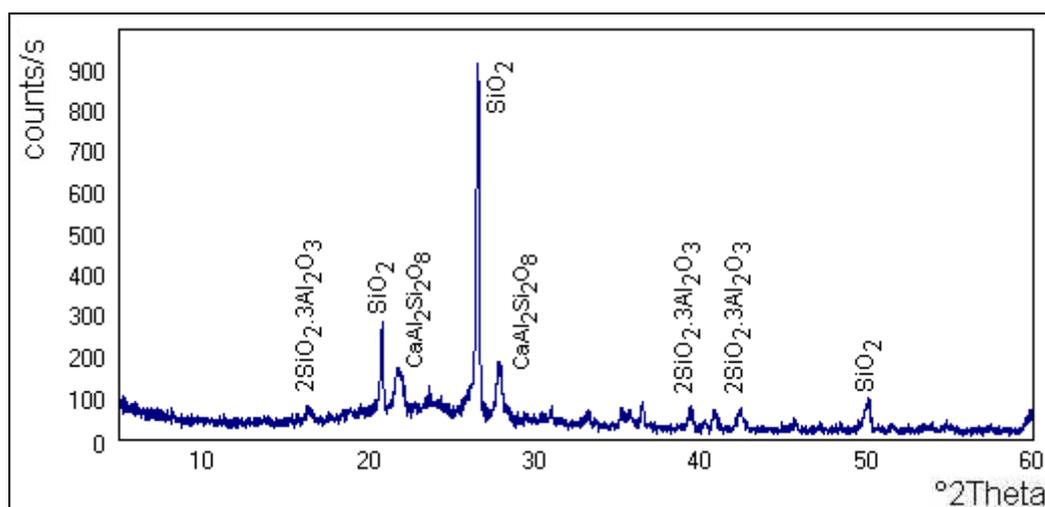


Figura 5.68: Difratoograma da porcelana pó de vidro, queimada à temperatura de 1240°C.

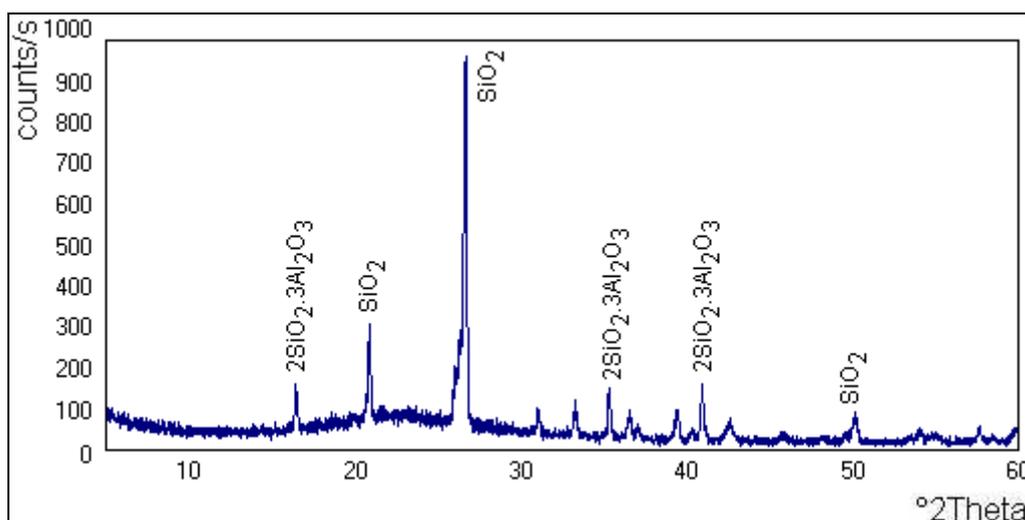


Figura 5.69: Difratoograma da porcelana tradicional, queimada à temperatura de 1340°C.

A principal diferença entre as fases formadas das duas porcelanas é a presença de anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) na porcelana pó de vidro, sendo que as demais fases, mulita ($2\text{SiO}_2\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) e quartzo (SiO_2), são comuns às duas formulações. A altura maior dos picos referente à mulita na formulação tradicional, indica uma maior quantidade presente desta fase nesta porcelana.

A partir destes resultados, foi realizada a análise de imagem por contagem de pontos aleatórios. Em uma magnitude de 100x, obteve-se aproximadamente 20% de quartzo para a porcelana tradicional e 15,5% para a porcelana pó de vidro. Aumentando-se a magnitude para 500x, embora a precisão seja reduzida, consegue-se uma melhor distinção entre as fases. Assim, foi possível detectar para a tradicional 18% de quartzo, 22,2% de mulita secundária, 3% de porosidade e o restante da matriz, composta pela fase vítrea, mulita primária e relictos de argila e feldspato, sendo impossível a contagem da mulita primária por ser uma fase de granulação muito fina. Nesta mesma magnitude, para a pó de vidro, obteve-se 16,3% de quartzo, 6,6% de porosidade e o restante da matriz composta de fase vítrea, mulita primária e relictos de argila, não apresentando a mulita secundária. Portanto, esta análise reflete o que foi discutido qualitativamente na análise microestrutural.

5.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE O COMPORTAMENTO MECÂNICO

O comportamento mecânico da porcelana pó de vidro e da porcelana tradicional foi avaliado a partir do módulo de ruptura, da tenacidade à fratura e do módulo de Weibull. Os resultados obtidos foram discutidos em função da microestrutura que estas porcelanas apresentaram.

5.3.1. MÓDULO DE RUPTURA (MOR)

Na análise do módulo de ruptura das formulações da porcelana tradicional e da porcelana pó de vidro, procurou-se comparar os valores das duas formulações e relacioná-los com a absorção de água e a densidade dos materiais. Nesta avaliação, somente são utilizados os valores para a temperatura máxima de queima que foi considerada ideal para o processamento de cada formulação. Assim, os valores da porcelana pó de vidro são referentes à temperatura de 1240°C, enquanto os valores da porcelana tradicional são os da temperatura de 1340°C. Ambas formulações foram submetidas ao mesmo ciclo térmico, com uma taxa de aquecimento de 150°C/h, com um patamar de 30 minutos na temperatura máxima.

A Figura 5.70 apresenta os resultados de cerca de 20 amostras de cada formulação, com os valores de módulo de ruptura colocados em ordem crescente. Como pode ser observado, a formulação tradicional apresentou um MOR superior ao do pó de vidro. Pode-se verificar também que os valores apresentam uma discrepância entre si, tendo-se um valor mínimo de 34 MPa e máximo de 45 MPa para pó de vidro e um valor mínimo de 38 MPa e máximo de 50 MPa, para a porcelana tradicional. Estes valores são obtidos para condições teoricamente iguais de processamento e queima, sendo que esta variação é uma característica dos materiais cerâmicos. Assim, embora algumas amostras da porcelana pó de vidro possam apresentar maior MOR que a tradicional, de um modo geral, esta é superior nesta propriedade. Procurou-se, então, verificar as diferenças de absorção de água das duas formulações. Um gráfico comparativo entre os valores desta propriedade para as duas porcelanas em referência é apresentado na Figura 5.71.

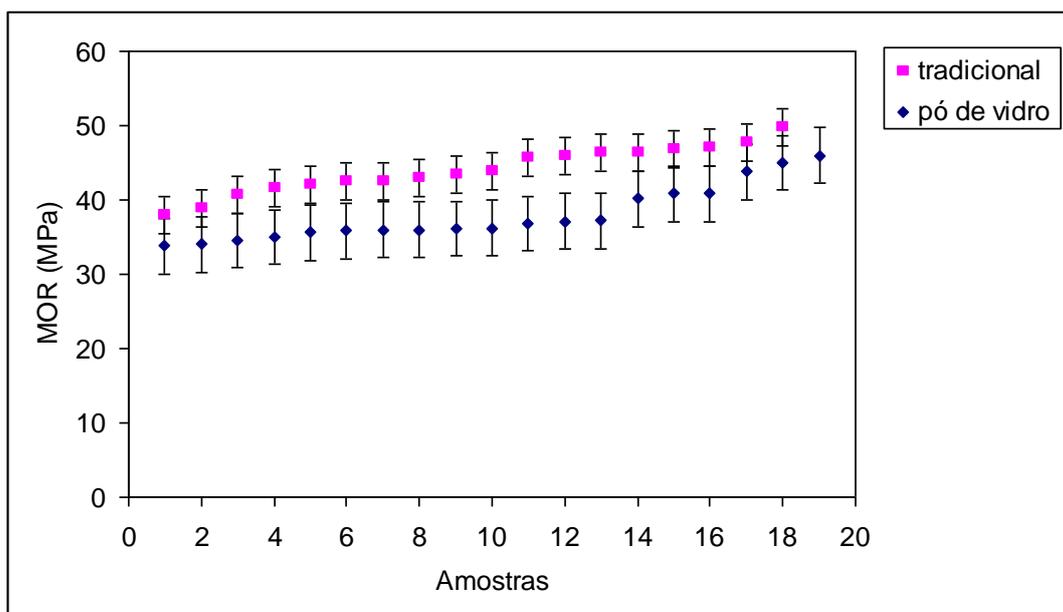


Figura 5.70: Módulo de ruptura das porcelanas pó de vidro (queimada a 1240°C) e porcelana tradicional (queimada 1340°C). As barras nos pontos indicam o desvio padrão.

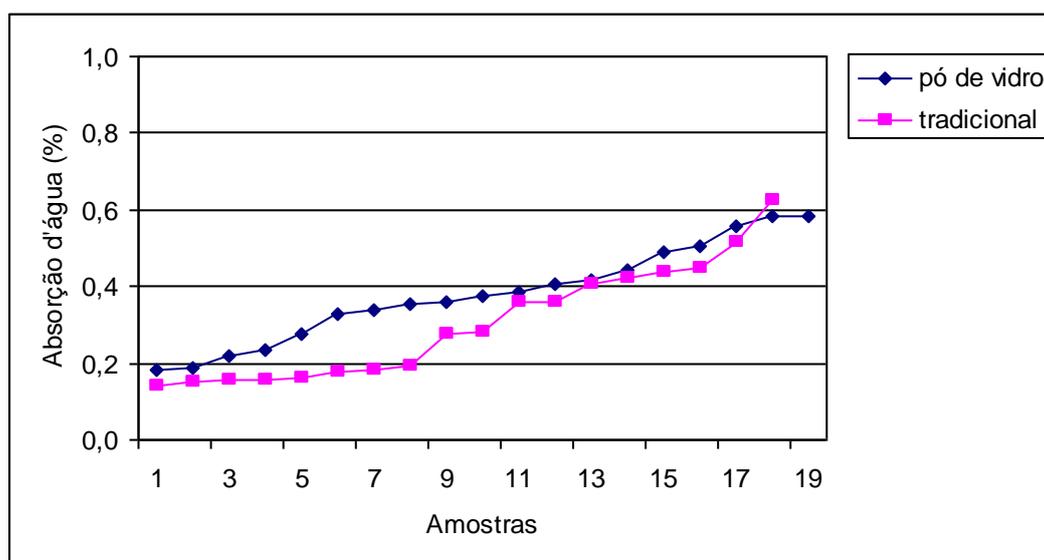


Figura 5.71: Absorção de água da porcelana pó de vidro (queimada a 1240°C) e da porcelana tradicional (queimada a 1340°C).

Em princípio, poder-se-ia esperar que a absorção de água da porcelana tradicional fosse menor que a de pó de vidro, como forma de explicar o maior MOR daquela. Na Figura 5.71, nota-se que a maioria das amostras da porcelana tradicional apresenta menores valores de absorção de água, existindo, no entanto, valores de menor absorção na porcelana pó de vidro. Entretanto, como muitos autores consideram o método de absorção de água inadequado para valores tão baixos, como menores que 0,5%, de modo que não se poderia relacionar o MOR com a absorção de água, optou-se não continuar essa discussão sobre MOR em termos

de absorção de água. Assim, considera-se que não é a porosidade aberta que determina a diferença entre as resistências mecânicas das duas formulações. Face a isto, optou-se pela análise técnica somente por meio da comparação de densidade, envolvendo, portanto, a porosidade fechada.

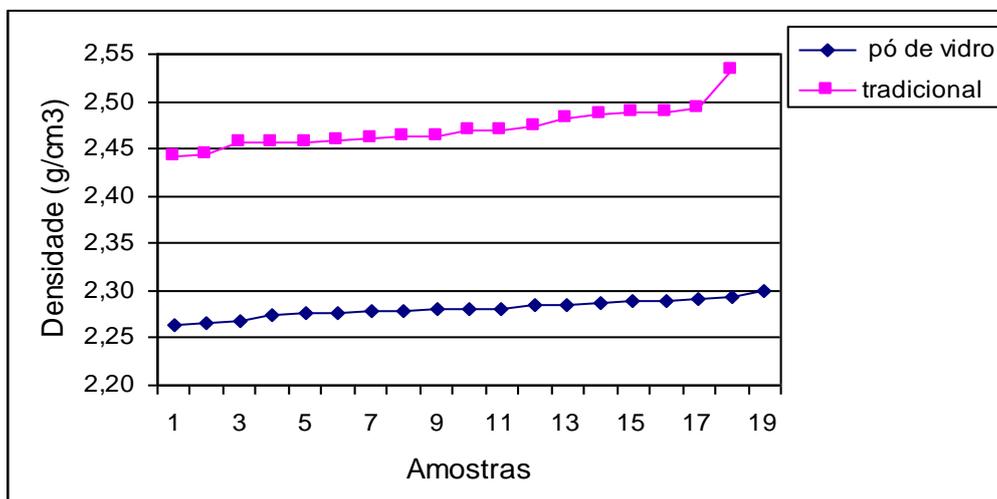


Figura 5.72: Densidades da porcelana pó de vidro (queimada a 1240°C) e porcelana tradicional (queimada a 1340°C).

Diferente dos parâmetros MOR e absorção de água, a densidade, representada na Figura 5.72, mostra valores bem distintos entre as duas formulações. A porcelana tradicional possui quase todas amostras entre 2,45 e 2,50 g/cm³. Já a porcelana pó de vidro tem valores entre 2,25 e 2,30 g/cm³. Assim, tem-se no gráfico praticamente duas retas paralelas. Fez-se a relação entre a densidade e o MOR, como mostra a Figura 5.73.

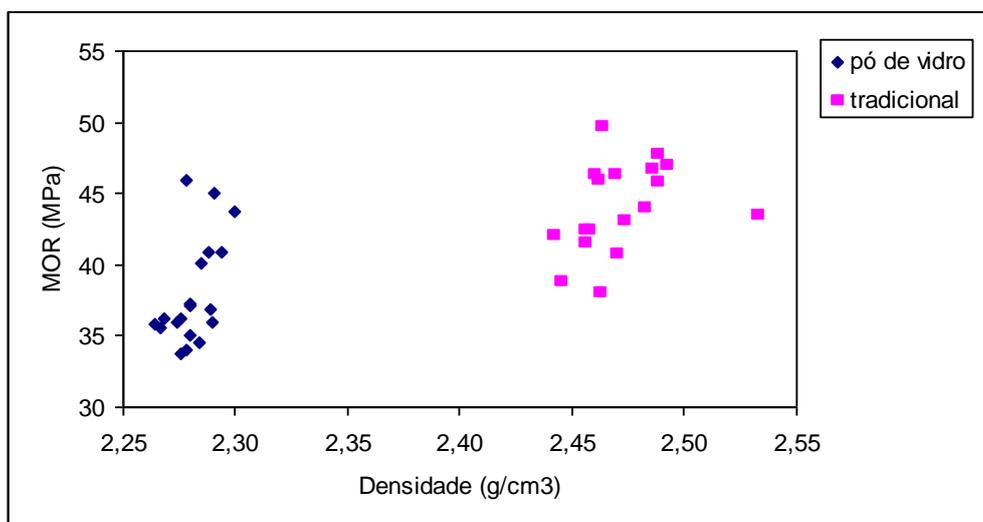


Figura 5.73: Relação do módulo de ruptura com a densidade das porcelanas pó de vidro (queimada a 1240°C) e porcelana tradicional (queimada a 1340°C).

A Figura 5.73 mostra dois grupos de valores bem separados, devido à diferença de densidade entre as duas porcelanas. Não obstante, pode-se ressaltar que em qualquer grupo há dados de mesma densidade, ou densidades muito próximas, com valores bem distintos de MOR, ocorrendo uma diferença de até 10 MPa entre dois dados de densidade de cerca de $2,27 \text{ g/cm}^3$, por exemplo. Há uma tendência ao MOR de subir com aumento de densidade para cerâmicas triaxiais, ou seja, um valor médio, segue esse comportamento.

Para se obter uma aproximação da densidade teórica, foi medida a densidade do pó (moendo-se as peças queimadas até a granulometria menor que 45μ) por picnometria. Este resultado apresentou um valor aproximado de $2,50 \text{ g/cm}^3$ para ambas formulações. Portanto, a presença de porosidade fechada, encontra-se no espaço intercrystalino, aprisionado na fase vítrea, como demonstrou a análise microestrutural (Item 5.1). Por análise de imagem, obteve-se aproximadamente 13,5% de porosidade para porcelana pó de vidro e 5% para a porcelana tradicional, de maneira que a densidade da primeira deveria ser $2,16 \text{ g/cm}^3$ e da segunda $2,37 \text{ g/cm}^3$. Estes resultados são bastante próximos das densidades geométricas das peças: $2,18 \text{ g/cm}^3$ para a pó de vidro e $2,32 \text{ g/cm}^3$ para a tradicional. Neste caso, a densidade geométrica representa melhor a densidade das peças do que a densidade de Arquimedes, em números absolutos, uma vez que em números relativos, a diferença de densidade entre as duas porcelanas é bastante próxima.

A análise do módulo de ruptura mostra que há uma diferença significativa entre as duas formulações, o que matematicamente pode ser expresso pela média aritmética, tendo-se um valor de 46 MPa para formulação tradicional e 38 MPa para pó de vidro. Esta formulação apresentou um valor mínimo de 34 MPa e um valor máximo de 46 MPa e a tradicional teve suas amostras entre 38 e 50 MPa. Portanto, a porcelana pó de vidro apresentou valores próximos aos da porcelana tradicional, em termos de MOR, embora o conjunto de amostras tenha um valor mais baixo, considerando as condições experimentais bastante próximas de preparação das amostras. Somente os parâmetros de caracterização tecnológica não são suficientes para explicar as diferenças encontradas entre as duas formulações.

A porcelana pó de vidro apresentou amostras de elevado MOR e baixa absorção de água, mas não alcançou a densificação obtida pela porcelana tradicional. Portanto, esta deve ser uma característica desta formulação, em especial devido a presença do pó de vidro. Como a superfície é praticamente impermeável, devido a baixa absorção de água, a densidade mais baixa deve ser uma consequência de poros fechados, como bolhas de gás, que não são

necessariamente deletérios à resistência mecânica necessária a uma peça, expressa pelo módulo de ruptura. Entretanto, essa porosidade fechada pode limitar a resistência máxima.

A presença de porosidade fechada é comum às duas porcelanas, no entanto, a quantidade da mesma é diferente, sendo que a porcelana pó de vidro possui maior quantidade, como indica a densidade medida. Esta característica deve ser investigada mais profundamente, sendo provavelmente capaz de explicar as diferenças encontradas entre as duas porcelanas. Como a resistência é controlada pelo defeito mais severo (tamanho e posição relativa ao esforço aplicado) o número de defeitos não teria importância, exceto pelo fato que quanto maior o número de defeitos, maior a probabilidade de existir um defeito mais severo. Deste modo, a maior porosidade existente na porcelana de pó de vidro deve levar a uma menor resistência mecânica. Assim, procurando aprofundar esta análise, realizou-se outros ensaios, além do módulo de ruptura. Será analisado, portanto, a tenacidade à fratura das porcelanas.

5.3.2 TENACIDADE À FRATURA

Os valores de tenacidade à fratura, energia de superfície e tamanho de defeito controlador, comparados com os valores de MOR e carga de ruptura, são listados na Tabela 5.8 e 5.9, respectivamente para a porcelana pó de vidro e porcelana tradicional. Estes resultados foram obtidos a partir de ensaios em amostras onde são feitos pequenos entalhes com discos diamantados, de modo que se possa conhecer o tamanho do maior defeito na amostra, que, sabidamente, controla a resistência mecânica. O caminho inverso deste procedimento, a partir do momento que se conhece K_{IC} , pode ser concebido para se determinar o tamanho do defeito controlador, em amostras sem entalhe. Para o cálculo da energia de superfície, é utilizado o mesmo valor de módulo de elasticidade de 78 GPa para as duas porcelanas (este valor é típico para porcelanas, segundo Mattyasovszky-zsolnay, 1957).

Tabela 5.8: Valores da tenacidade à fratura (K_{IC}), energia específica de superfície (γ) e tamanho de defeito controlador (c') da porcelana pó de vidro, queimada a 1240°C, com os respectivos valores de MOR e carga de ruptura.

Amostras com entalhe						Amostras sem entalhe			
Amostra No.	MOR (MPa)	Carga (kgf)	c (mm)	K_{IC} (MPa m ^{1/2})	γ (J/m ²)	Amostra No.	MOR' (MPa)	Carga' (kgf)	c' (mm)
1	25,0	15,9	0,946	1,43	13,0	14	53,4	30,2	0,159
2	13,7	9,5	1,823	1,18	8,9	15	52,3	30,4	0,166
3	21,8	14,7	1,253	1,45	13,5	16	51,0	33,8	0,173
4	25,5	14,6	0,782	1,32	11,2	17	54,2	30,7	0,154
5	22,5	15,5	1,332	1,56	15,5	18	53,3	37,0	0,158
6	30,2	21,4	0,610	1,38	12,3	19	38,3	24,8	0,319
7	17,5	12,2	1,180	1,12	8,1	20	41,3	28,3	0,271
8	16,2	11,1	1,304	1,11	7,9	21	43,3	24,8	0,249
9	22,7	12,9	0,788	1,18	8,9	22	45,3	31,7	0,223
10	27,9	18,9	0,810	1,47	13,8	23	51,5	34,5	0,170
11	20,9	14,2	1,177	1,34	11,6	24	45,7	30,7	0,219
12	20,7	12,0	0,860	1,13	8,2	25	55,3	39,3	0,146
13	14,1	9,2	1,682	1,15	8,5	26	48,5	27,4	0,195
						27	43,2	30,7	0,246
						28	55,1	39,7	0,147
média	21,4	14,0	-	1,29	10,7	média	48,8	31,6	0,200

obs: c é um valor confeccionado e c' é calculado. O MOR é o módulo de ruptura por 4 pontos.

Na Tabela 5.8, pode-se notar que a porcelana de pó de vidro alcançou um valor médio de K_{IC} de 1,3 MPa.m^{1/2} e de 10,7 J/m² para a energia de superfície. Nas amostras sem entalhes, encontrou-se o tamanho médio de defeito controlador igual a 0,200 mm. Cabe salientar, que as amostras com e sem entalhe foram queimadas simultaneamente em forno mufla. Poderia se ter optado por utilizar os valores de módulo de ruptura para peças sem entalhes previamente determinados no Item 5.1. No entanto, a escolha da queima simultânea demonstrou ser correta, uma vez que o valor médio do módulo de ruptura obtida no Item 5.1 difere consideravelmente do valor calculado para a determinação do K_{IC} . Este fato é justificado pela diferença do tamanho da amostra nos dois casos, sendo que para o presente cálculo, as amostras possuem aproximadamente a metade do tamanho das peças do Item 5.1, ficando com uma maior área superficial exposta ao calor no forno. Portanto, este fator tem uma forte influência na resistência mecânica final das peças.

Para a porcelana tradicional (Tabela 5.9), foi obtido o valor de tenacidade K_{IC} de 1,6 MPa m^{1/2} e de 16,4 J/m² para a energia de superfície. O tamanho de defeito controlador foi de 0,202 mm.

Tabela 5.9: Valores da tenacidade à fratura (K_{IC}), energia de superfície (γ) e tamanho de defeito controlador (c'), da porcelana tradicional, queimada a 1340°C, com os respectivos valores de MOR e carga de ruptura.

Amostras com entalhe						Amostras sem entalhe			
Amostra No.	MOR (MPa)	Carga (kgf)	C (mm)	K_{IC} (MPa m ^{1/2})	γ (J/m ²)	Amostras No.	MOR' (MPa)	Carga' (kgf)	c' (mm)
1	15,4	7,0	1,87	1,51	14,5	11	52,4	25,5	0,257
2	19,6	9,8	1,58	1,57	15,7	12	55,7	28,0	0,224
3	28,1	13,0	1,03	1,71	18,6	13	61,8	28,0	0,180
4	19,9	9,2	1,56	1,62	16,8	14	54,3	24,8	0,238
5	19,7	9,0	1,45	1,51	14,6	15	62,3	28,9	0,177
6	30,6	14,7	0,55	1,33	11,3	16	63,2	31,1	0,172
7	22,4	10,2	1,19	1,49	14,2	17	66,1	30,1	0,156
8	27,7	13,7	1,45	2,09	27,9	18	54,6	27,2	0,234
9	18,9	9,1	1,54	1,50	14,4	19	61,4	32,1	0,182
10	24,0	12,1	1,17	1,56	15,5				
média	22,6	10,8	-	1,59	16,4	média	59,1	28,4	0,202

obs: c é um valor confeccionado e c' é calculado. O MOR é o módulo de ruptura por 4 pontos.

Comparando-se os valores encontrados para as duas porcelanas nas amostras sem entalhe, obtém um valor médio de MOR de 49 MPa para porcelana pó de vidro e um valor médio de 59 MPa para porcelana tradicional, sendo que o tamanho médio do defeito controlador nas duas porcelanas era de aproximadamente o mesmo, cerca de 200 μ m. Portanto, outra propriedade, além do defeito controlador, deve determinar a maior resistência mecânica da porcelana tradicional. Esta propriedade deve explicar a maior energia para romper esta amostra. Este valor é exatamente o que expressa a energia de superfície necessária à propagação da trinca, assim, a porcelana tradicional possui um $\gamma = 16,4$ J/m², enquanto a porcelana pó de vidro possui um $\gamma = 10,7$ J/m². Fisicamente, a energia de superfície pode ser relacionada ao aumento de energia consumida na propagação da trinca para criar uma nova superfície, devido a existência de obstáculos que condicionam a trinca a contorná-los ou bifurcam a trinca, por exemplo. A tenacidade à fatura é diretamente relacionada com estes fatores, portanto, isto justifica também a maior tenacidade apresentada pela porcelana tradicional.

A análise da microestrutura em microscópio eletrônico e das fases formadas por difração de raios-X deve ajudar a revelar as diferenças existentes entre as duas porcelanas. Após a determinação da temperatura ideal de queima, ou seja, as condições de queima nas quais as amostras apresentaram maior resistência mecânica, porosidade mínima e densidade máxima, as formulações apresentaram diferenças significativas no módulo de ruptura, no fator K_{IC} e na energia de superfície. Assim, a presença numa formulação de pó de vidro em vez de

um feldspato, não somente levou a diferenças tecnológicas significativas, expressas pelo ciclo térmico de sinterização, mas também a diferenças nas propriedades finais das peças, não alcançando, a porcelana pó de vidro, a mesma resistência mecânica da porcelana tradicional.

O valores encontrados para o K_{IC} da porcelana tradicional de $1,6 \text{ MPa m}^{1/2}$ e $1,3 \text{ MPa m}^{1/2}$ para a pó de vidro, são os tipicamente obtidos para porcelanas, na faixa de 1 a 2 $\text{MPa m}^{1/2}$, sendo que os valores mais altos são para porcelanas que contêm alumina em sua formulação [Freiman, 1995]. O valor encontrado para a porcelana tradicional significa uma tenacidade superior ao do concreto, geralmente de 0,2 a $1,4 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (Callister, 2000).

5.3.3 MÓDULO DE WEIBULL

O módulo de Weibull é baseado em um tratamento estatístico das amostras, cujo resultado indica a qualidade dos materiais. Como foi visto no Item 3.7.1, valores de m , que indica a confiabilidade de um material para engenharia, maiores que 15 são bons, entre 15 e 10 aceitáveis e menores que 6, baixos. A estatística de Weibull, aplicadas às porcelanas em estudo, são apresentadas nas Figura 5.74 (pó de vidro) e Figura 5.75 (tradicional).

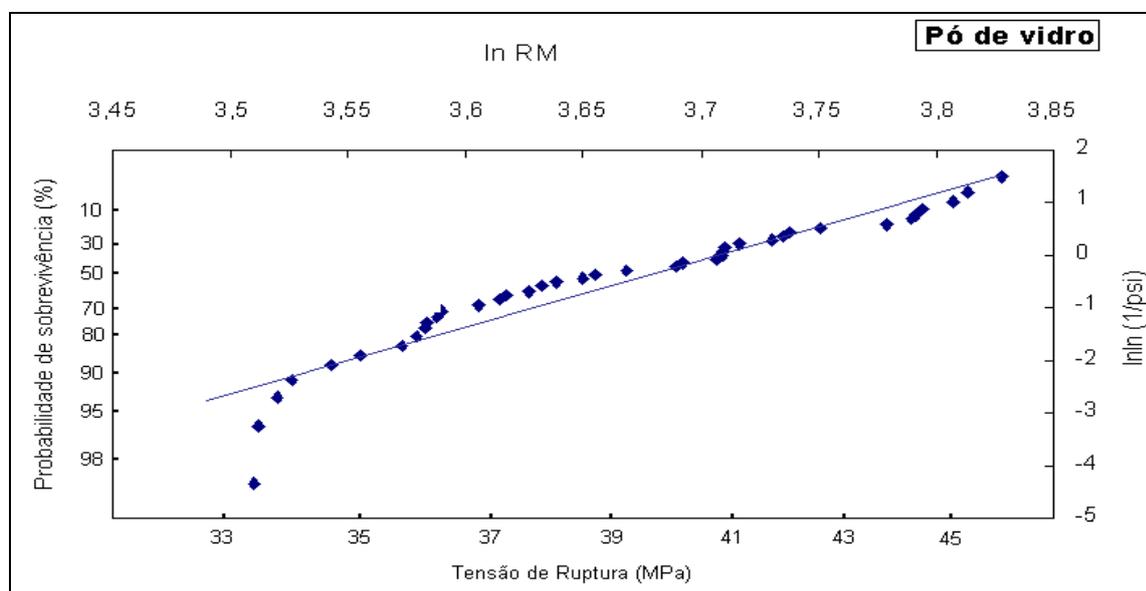


Figura 5.74: Módulo de Weibull para a porcelana pó de vidro (queimada em 1240°C).

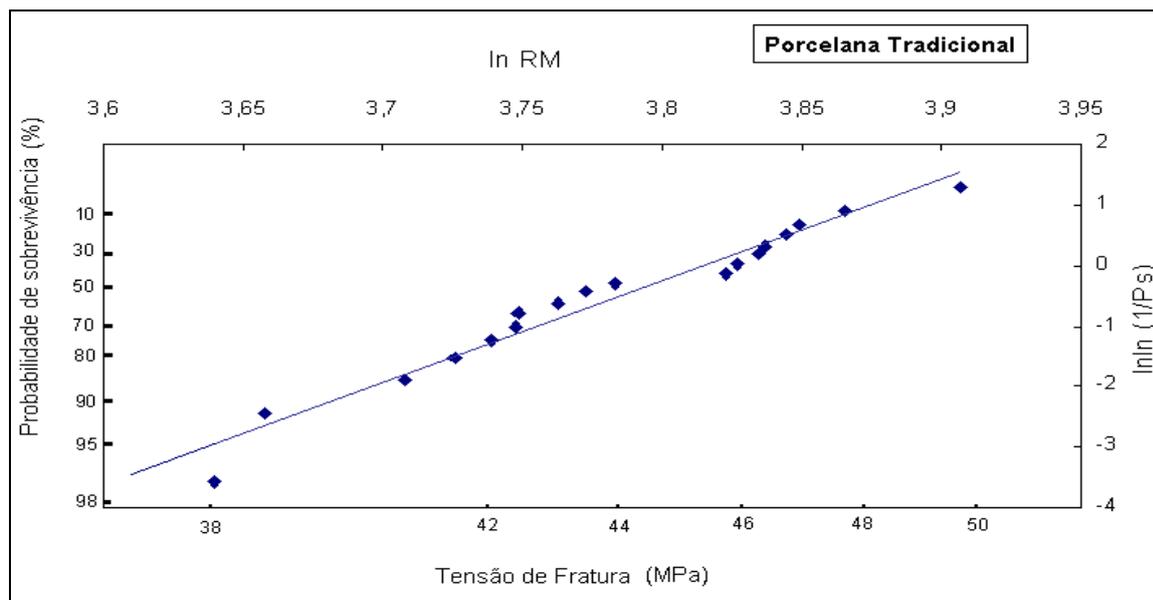


Figura 5.75: Módulo de Weibull para a porcelana tradicional (queimada em 1340°C).

Pela Figura 5.74, pode-se observar que a porcelana pó de vidro apresenta para um tensão de ruptura de 35 MPa, 90% de probabilidade de sobrevivência. Para uma tensão de 40 MPa, cerca de 50%, e para 45 MPa, chega-se a 10%. Para a porcelana tradicional (Figura 5.75), com uma tensão de ruptura de 35 MPa, 100% das amostras ficariam intactas, para 40 MPa a probabilidade é de cerca de 90% e com 45 MPa, ainda se tem uma probabilidade de 50% de sobrevivência das amostras.

Calculando-se o coeficiente angular das retas das Figuras 5.74 e 5.75, chega-se ao módulo de Weibull de 12,8 para a porcelana pó de vidro e de 16,8 para porcelana tradicional. Assim, conforme Madruga (1999), o valor de 12,8 é aceitável e de 16,8 é um bom valor. Portanto, a partir da perspectiva de Weibull, as duas porcelanas apresentam uma boa confiabilidade, sendo que quanto maior o módulo, mais homogênea é a distribuição de valores.

O fato da porcelana pó de vidro possuir um menor módulo de Weibull indica que esta deve ter um maior cuidado no seu processamento, principalmente na queima, o que traduziria em um módulo mais elevado. Só assim, esta porcelana poderia ser utilizada em aplicações mais restritas e de maior exigência, como porcelana elétrica. Considerando tratar-se de um material frágil, o valor aqui encontrado é aceitável, portanto, permitiria a sua utilização numa ampla gama de aplicações, como pisos, revestimentos, louças, etc.

Os valores encontrados de módulo de Weibull são um atestado positivo para todo o processamento desenvolvido, seja a formulação, a metodologia experimental e os ciclos de

queima escolhidos. Do mesmo modo, estes valores garantem uma boa confiabilidade das amostras produzidas.

5.3.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE A MICROESTRUTURA

Uma primeira questão a ser resolvida por meio da análise microestrutural refere-se ao valor calculado para o defeito controlador de cerca de $200\mu\text{m}$, apresentado no Item 5.3.2. As imagens analisadas nos itens anteriores não mostravam nenhum defeito desta dimensão. Procedeu-se uma investigação à procura deste defeito. O resultado desta busca é mostrado na Figura 5.76.

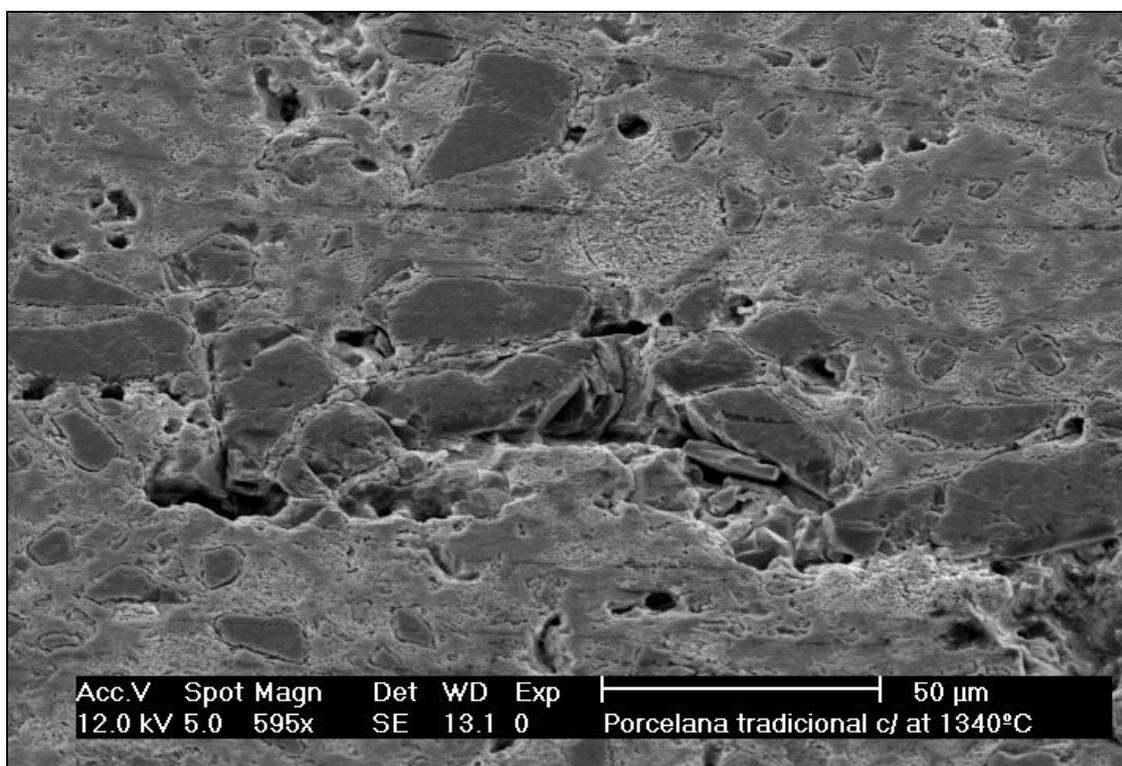


Figura 5.76: Fotomicrografia em MEV da porcelana tradicional, queimada a 1340°C e atacada com HF 20% por 10s. Aumento de 600x..

Como pode ser visto na Figura 5.76, uma falha de aproximadamente $200\mu\text{m}$ pode ser encontrada em uma porcelana, devido à concatenação de trincas geradas por várias partículas de quartzo, criando uma tensão capaz de fraturar a matriz em volta dos grãos. Essa trinca é provavelmente uma consequência da diferença do coeficiente de expansão térmica entre as fases, cuja tensão gerada não é aliviada elasticamente devido à fragilidade das fases envolvidas. Como consequência, uma nova superfície é gerada (propagação da trinca). A

fração de volume do quartzo e o tamanho de partícula estão diretamente relacionados a este fenômeno observado. Estas propriedades então explicam a resistência das amostras analisadas e estão de acordo com as observações de Davidge (1979) em estudo de outros materiais.

Em princípio, esse fenômeno deve ocorrer em ambas formulações. A resistência à propagação desta trinca é que difere em cada material. Este valor é expresso pelo K_{IC} e contém intrinsecamente a energia específica de fratura de cada material.

Pela análise da microestrutura realizada neste estudo, fica claro que é a quantidade de fases, em especial, a presença da mulita secundária que cristaliza na porcelana tradicional, e não na porcelana pó de vidro, que determina a maior resistência à propagação de trinca. Assim, para a falha mostrada na Figura 5.76 propagar como uma trinca, em seu caminho até o rompimento da peça, precisa contornar uma série de obstáculos, os quais são responsáveis por uma energia específica de superfície mais elevada do material. Conseqüentemente, o material só irá romper numa tensão mais elevada. Estas informações estão de acordo com a revisão bibliográfica apresentada neste trabalho.

Na Figura 5.77, nota-se um fato bastante interessante que é a presença de um grão, cujo contorno bem delineado e morfologia sugerem ser um grão de quartzo. Algumas observações podem ser inferidas analisando-se esta imagem. O quartzo se separa da fase vítrea devido à transformação polifórmica (a 573°C, em Stevens, 1997) ou simplesmente pela diferença de coeficiente de expansão entre as fases (900-800°C, em Ohya, 2001), e o tamanho de grão de aproximadamente 45 μm mostra que neste tamanho ocorre pouca reação entre o quartzo e o líquido, que é incapaz de dissolver significativamente o grão, o que está de acordo com o estudo de Jackson (1997), que afirma que em grãos grandes a dissolução é pequena devido ao aumento da concentração de sílica ao redor da partícula. A presença de trinca na fase vítrea entre grãos de quartzo (mais acentuada em um grão maior) e fase vítrea pode aumentar o tamanho de trinca e, ainda mais, quando estiverem conectados a um poro comum. Os poros indicados, adjacentes ao grão de quartzo (Figura 5.77), podem ser grãos arrancados devido ao polimento (na preparação das amostras para a microscopia), embora pudesse conter alguma porosidade entre grãos, neste caso, mascara a presença de trincas de origem termomecânica. Estes grãos devem limitar a resistência mecânica das peças, de um modo geral.

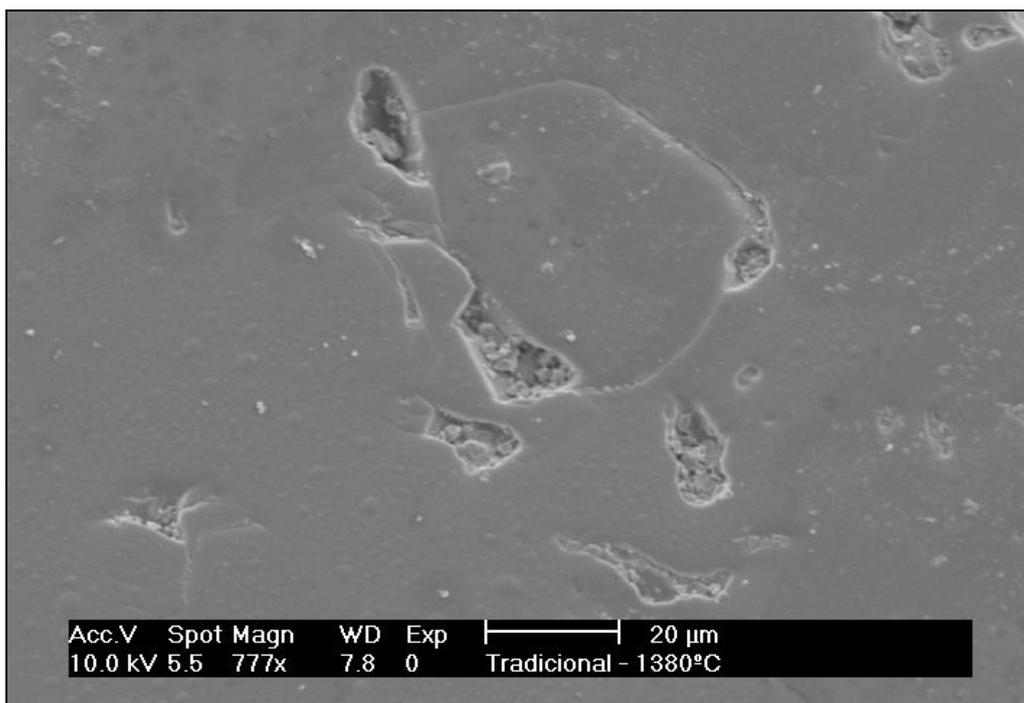


Figura 5.77: Fotomicrografia em MEV da porcelana tradicional, queimada a 1380°C. Aumento de 770x.

Acima da temperatura ideal de queima, para a porcelana tradicional 1340°C e para a porcelana com pó de vidro 1240°C, a quantidade de bolhas e/ou tamanho de bolhas tende a aumentar. Provavelmente, este fato explica as melhores características técnicas encontradas para queima na temperatura ideal. Os poros abaixam a resistência mecânica, pois diminuem a massa na seção transversal, e são concentradores de tensões, cuja existência reduz a tensão necessária à ruptura, segundo Callister (2000).

A Figura 5.78 apresenta uma peça queimada numa temperatura acima da considerada ideal. Nestas condições, pode-se facilmente encontrar falhas que comprometem a resistência mecânica, como poros conectados. Ressalta-se que poros arredondados de pequena dimensão não são necessariamente prejudiciais à resistência, pois diminuem o módulo de elasticidade, atenuando o comportamento frágil de uma porcelana (Kobayashi, 1992).

Em temperaturas menores da ideal, a quantidade de fase vítrea não é suficiente para cobrir toda a amostra, de modo que a porosidade aberta controla a resistência mecânica. Como se pode observar na Figura 5.79, várias falhas são encontradas na microestrutura da amostra.

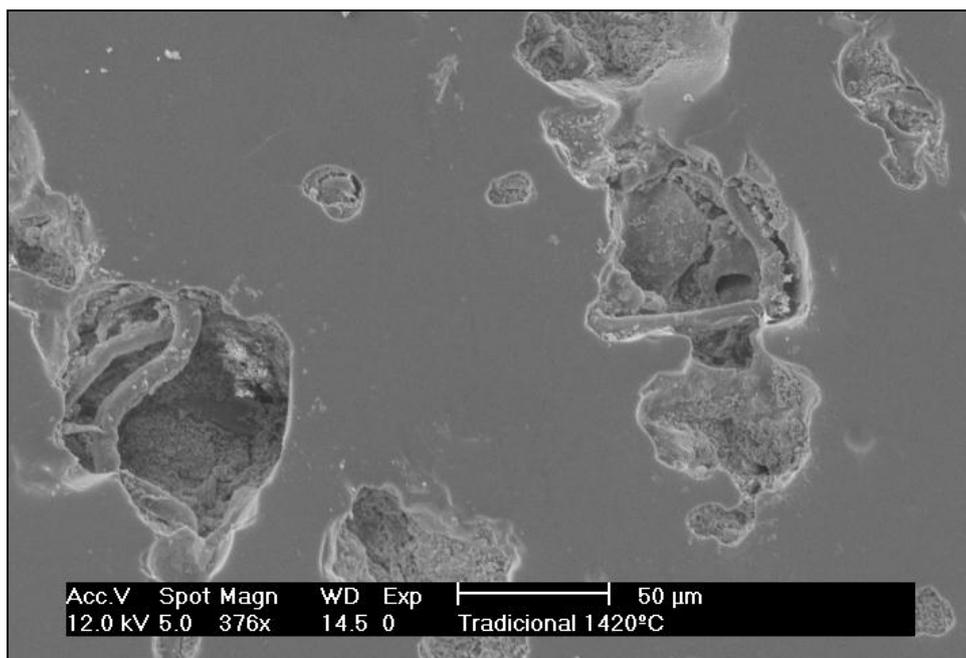


Figura 5.78: Fotomicrografia em MEV da porcelana tradicional, queimada a 1420°C. Aumento de 370x.

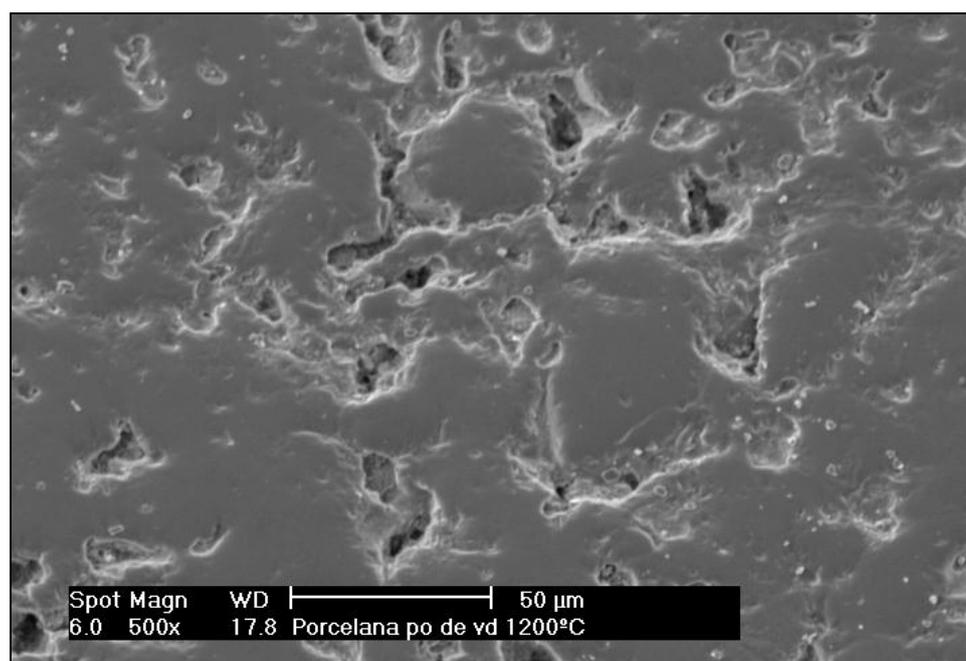


Figura 5.79: Fotomicrografia em MEV da porcelana pó de vidro, queimada a 1200°C. Aumento de 500x.

Em relação à temperatura de queima, pode-se afirmar que para um mesmo ciclo térmico, a temperatura ideal será aquela que permitir uma quantidade de fase vítrea que seja suficiente para envolver toda as partículas da amostra, tornando a porosidade isolada. Então, a resistência mecânica passa a ser controlada por um defeito intrínseco à matriz, como o visto na Figura 5.76. Com o incremento de temperatura, ocorre a expansão dos gases nos poros e a

decomposição de compostos que liberam gases (como óxido férrico em temperaturas elevadas), diminuindo a densidade das amostras e criando falhas maiores que o defeito controlador intrínseco às fases que compõe a formulação.

A diferença das fases presentes nas duas porcelanas e quantidade de porosidade fechada, resultante da maior quantidade de bolhas aprisionadas na fase vítrea, explicitadas na análise microestrutural, explicam a diferença no comportamento mecânico das duas formulações. Assim, as duas porcelanas mesmo queimadas na sua temperatura ideal de sinterização, mostram propriedades diferenciadas como consequência do tipo de fundente empregado. Este, por conseguinte, é fundamental na determinação do ciclo de queima e características finais, já que neste tipo de material, a fase vítrea determina as propriedades das peças.

Para porcelanas a trinca ocorre sempre na fase vítrea, por ser esta de menor resistência em relação aos grãos cristalinos. A fratura transcristalina raramente ocorre. Assim, as partículas cristalinas aumentam a tenacidade do material, já que dificultam o trincamento. Esta resistência à propagação de trinca é que se conclui ser diferente nas duas formulações estudadas, baseado então nos cálculos de K_{IC} e nas fotomicrografias. O efeito da presença de fases cristalinas de elevada resistência mecânica é demonstrado na Figura 5.80, onde o caminho de propagação de uma trinca foi simulado.

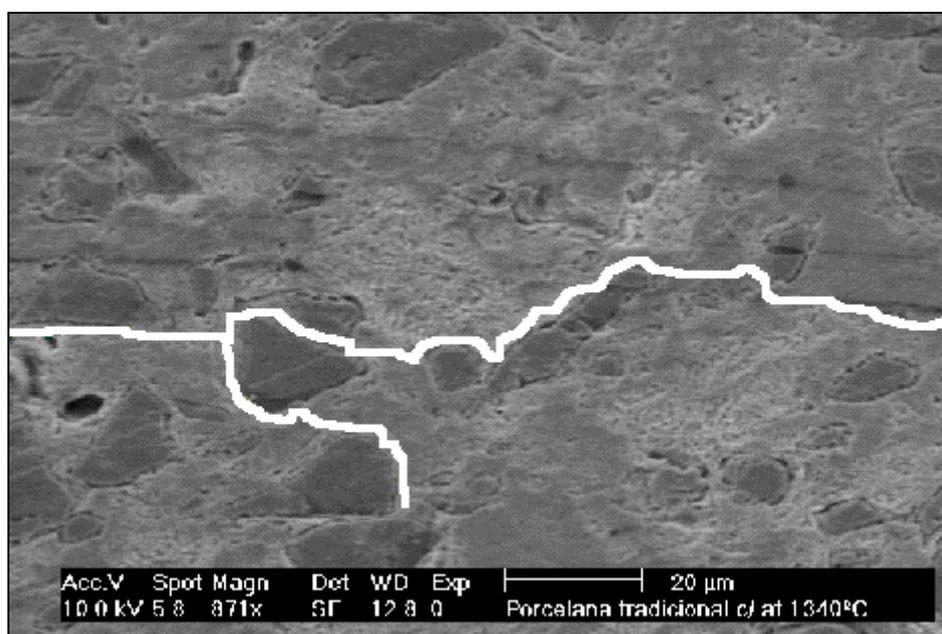


Figura 5.80: Fases cristalinas obrigam a trinca a contorná-las ou causam a bifurcação da trinca.

5.3.5 CONSIDERAÇÃO GLOBAL

O microscópio eletrônico de varredura para a análise da microestrutura foi a principal ferramenta utilizada para explicar a resistência mecânica alcançada pelas duas formulações de porcelana estudadas neste trabalho. Por meio da investigação da microestrutura, foi possível concluir a respeito da influência da temperatura de queima sobre a resistência, explicando-se porque em uma determinada temperatura se obtém a resistência máxima. Pode-se dividir a análise da microestrutura, em duas situações distintas, seja na presença de fase vítrea ou na ausência da mesma. Deste modo, é possível se determinar qual é o maior defeito controlador intrínseco à formulação e qual a influência dos principais fatores que governam a resistência de porcelanas como porosidade, tipos de fases, fração de volume das diferentes fases, tamanho de partícula das fases cristalinas e as transformações de fase. Primeiramente, analisa-se as propriedades que são comuns às formulações e após se compara as duas porcelanas, procurando-se explicar porque a porcelana pó de vidro não alcança a resistência da porcelana tradicional.

A microestrutura revelou que a presença de quartzo pode causar uma trinca na fase vítrea, exatamente no contorno de grão. A diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre quartzo e matriz, portanto, promove a criação desta trinca [Ohyra, 1999]. A coalescência entre trinca e poro pode elevar o tamanho de uma falha [Hübner, 2001]. Assim, o tamanho de poro passa a ser o limitador da resistência. Em consequência, o módulo de ruptura máximo pode diminuir com aumento de temperatura como foi observado nos experimentos realizados, já que o poro cresce com o aumento de expansão dos gases [Oral, 1993]. No entanto, poros pequenos e isolados não são prejudiciais à resistência, permitindo-se encontrar uma resistência bastante elevada, mesmo na presença destes poros [Kobayashi, 1992]. Assim, nos testes experimentais, pôde-se relacionar as propriedades técnicas com a temperatura de queima, pois a resistência máxima está associada ao tamanho de poro, conforme as microestrutura das peças analisadas.

Na temperatura em que foi obtido o maior módulo de ruptura (1340°C para tradicional e 1240°C, para pó de vidro) foi determinada a constante de tenacidade à fratura (K_{IC}) e o tamanho do defeito controlador. Na análise da microestrutura, encontrou-se que um defeito da dimensão estimada pelos cálculos teóricos é concebido pela conectividade entre a porosidade (ou trincas) ao redor de grãos de quartzo adjacentes de tamanhos de aproximadamente de 30 a 40 μ m, capazes de fraturar a matriz, criando esta porosidade circundante aos grãos.

O maior módulo de ruptura foi associado com a temperatura que apresentou maior densidade. Como a microestrutura não mostrou diferenças marcantes nas temperaturas próximas da temperatura de maior MOR, pode-se concluir que a maior densidade e, portanto, o maior caminho a ser percorrido pela trinca, explica a maior resistência encontrada nesta temperatura. Como ambas formulações possuem grande quantidade de fases cristalinas de elevada resistência mecânica como mulita e quartzo, não sendo constatada a fratura transcristalina, este comportamento faz sentido, já que as fases cristalinas contribuem para o aumento da tenacidade.

Uma vez explicado o porquê de uma temperatura de queima específica apresentar maior resistência em relação às outras temperaturas, dentro de um mesmo ciclo de queima, resta ainda explicar porque as formulações apresentam diferentes resistências.

Por meios da análise de fotomicrografias de várias amostras, foi possível constatar uma maior quantidade de fases cristalinas na porcelana tradicional do que na porcelana pó de vidro. Particularmente, a presença de grande quantidade de mulita secundária, espalhada por toda microestrutura da tradicional é responsável por uma maior resistência, permitindo também uma maior densificação da tradicional. A mulita secundária cristaliza somente a partir da fusão do feldspato, não cristalizando a partir do pó de vidro. Este, devido à presença de cálcio, permite a cristalização da anortita, conforme a análise por difração, cuja quantidade é limitada pelo teor de cálcio no pó de vidro (única fonte do mesmo), logo, não se espera grande quantidade de anortita. No entanto, pela análise da microestrutura não foi possível encontrar grãos pelos quais se pudesse afirmar que correspondem somente à anortita. Com exceção do quartzo e mulita, sempre ocorre a presença de sódio (elemento presente no pó de vidro), de modo que a anortita deve cristalizar na região da fase vítrea que além de cálcio contém sódio, que mascara a análise química por microsonda EDX. Assim, são as fases formadas que garantem uma maior resistência e maior densificação da porcelana tradicional, em relação à porcelana pó de vidro.

Em princípio, é possível o aumento da resistência mecânica de ambas formulações pela diminuição de tamanho de partícula de quartzo, conforme os experimentos de vários autores (Kobayashi, 1992; Warshaw e Seider, 1967), já que partículas menores geram menor tensão na matriz. Entretanto, os valores recomendados para o diâmetro das partículas de quartzo de 10 a 30 μm , por esses autores, não são encontrados no meio industrial (dificilmente uma indústria utilizaria um diâmetro muito menor que 38 μm (400#), devido ao aumento do custo com a diminuição da granulometria da matéria-prima). Essa limitação foi

imposta como um dos objetivos deste trabalho, de modo que foi estudado o comportamento de uma porcelana, utilizando-se um quartzo comercial (45 μ m).

A resistência mecânica das peças estudadas também poderia ser aumentada utilizando aditivos e aumentando a pressão de compactação. Deste modo, os resultados seriam mais restritos a produtos de alta densidade a verde. Ao contrário, na pressão de compactação e densidade do compacto seco de 1,80 g/cm³, para porcelana pó de vidro, tem-se produtos cujo comportamento reflete um espectro mais abrangente, aproximando-se da densidade de produtos confeccionados por colagem ou extrusão.

De um modo geral, a resistência mecânica alcançada, medida pelo módulo de ruptura ou tenacidade à fratura, pode ser considerada adequada para uma série de aplicações em Engenharia. O módulo de ruptura alcançado foi suficiente para enquadrar as peças de acordo com produtos de alta exigência, como grês porcelanatos, já que a norma destes limita o valor mínimo do MOR em 35 MPa. Os valores encontrados de tenacidade à fratura K_{IC} e módulo de Weibull são considerados bons para ambas formulações, ficando dentro dos parâmetros encontrados na literatura.

Os resultados obtidos atestam que a metodologia empregada foi coerente com o propósito deste trabalho. As discussões propostas são consideradas igualmente coerentes, uma vez que muito dos resultados foram comparados com os dados de outros autores. Deste modo, foi possível correlacionar a resistência mecânica com a microestrutura das peças.

A resistência da porcelana pó de vidro apresenta características semelhantes às de uma porcelana tradicional, porém apresenta algumas peculiaridades, resultado de sua composição química, em particular, devido à presença de cálcio e maior quantidade de sódio. As propriedades desta formulação em termos de resistência mecânica e microestrutura, foram relacionadas. As fases formadas e o tipo de fases explicam as diferenças encontradas em relação à tradicional. Pode-se considerar essas observações suficientes para explicar a menor densidade e conseqüente menor resistência da porcelana pó de vidro. Por outro lado, as fases formadas garantem um MOR e uma tenacidade elevados, compatíveis com a maioria dos produtos de cerâmicas finas. O fato de a temperatura de queima ser cerca de 100°C inferior a da porcelana com composição tradicional constitui-se em significativa vantagem, principalmente visualizando aplicações industriais convencionais (porcelana sanitária, louças, grês porcelanatos e outros produtos cerâmicos de composição triaxial).

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos na realização deste trabalho, é possível inferir as seguintes conclusões:

6.1 QUANTO À OBTENÇÃO DE UMA CERÂMICA TRIAXIAL COM PÓ DE VIDRO:

O principal objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de uma cerâmica branca triaxial, utilizando-se quartzo, caulim e pó de vidro como fundente, substituindo-se o feldspato. Foi possível se obter uma porcelana, praticando-se curva de queima consistindo de uma taxa de aquecimento de 150°C/h com 30 minutos de permanência na temperatura máxima de queima, em forno tipo mufla, para todas as temperaturas ensaiadas (1200°C, 1220°C, 1240°C, 1260°C e 1280°C).

As principais características técnicas que foram ensaiadas para a porcelana pó de vidro, considerou-se otimizadas para a temperatura de 1240°C. Para esta temperatura de queima avaliada como ideal para o ciclo térmico estudado, os seguintes valores foram alcançados: absorção de água de 0,39%, porosidade aparente de 0,88%, densidade de 2,28 g/cm³, retração linear de 8,8%, carga de 1850N e módulo de ruptura por flexão de 38 MPa.

A curva de gresificação mostrou que o pó de vidro confere às peças um comportamento típico de peças aditivadas de fundentes enérgicos, uma vez que a curva apresenta um pequeno intervalo de gresificação. As peças devem ser queimadas próximo a 1240°C.

A análise de cor de queima revelou que a utilização de pó de vidro permite a obtenção de uma porcelana com cor de queima clara, de excelente alvura, característico de uma porcelana branca. A preparação do pó de vidro por simples moagem dispensa a utilização de uma etapa de purificação de retirada de metais magnéticos.

6.2 QUANTO A COMPARAÇÃO COM UMA PORCELANA TRADICIONAL:

A fim de se comparar as características e propriedades da porcelana pó de vidro, foi confeccionada a porcelana tradicional, utilizando-se feldspato, como fundente e queimando-se as amostras no mesmo ciclo térmico. A temperatura mais propícia à sinterização, no qual encontrou-se o maior módulo de ruptura, foi a temperatura de 1340°C. As seguintes características técnicas foram obtidas: absorção de água de 0,34%, porosidade aparente de 0,84%, densidade de 2,48cm³, retração linear de 12,2%, carga de 1920N e módulo de ruptura de 46 MPa.

A temperatura de queima de 1240°C, encontrada para formulação de pó de vidro, é 100°C mais baixa que a temperatura da porcelana tradicional, o que sem dúvida, é um ganho de energia considerável e torna a utilização de pó de vidro bastante atraente.

A análise da curva de gresificação foi realizada no intervalo de 1200°C a 1420°C para a porcelana Tradicional. O feldspato utilizado garante um intervalo de queima mais amplo que a porcelana pó de vidro, de 1320°C a 1380°C, onde as peças pouco variam suas propriedades técnicas. Sendo, este ponto, uma desvantagem da utilização de pó de vidro.

A análise por difração de raios-X revelou a presença de anortita na porcelana Pó de vidro, além de mulita e quartzo que se encontrou na porcelana Tradicional. A cristalização desta fase é uma consequência da presença de cálcio no pó de vidro.

A determinação do módulo de tenacidade à fratura (K_{IC}) foi de 1,6 MPa m^{1/2}, para a porcelana Tradicional e 1,3 MPa m^{1/2} para a Pó de vidro. Estes valores confirmam que as porcelanas sinterizadas nas respectivas temperaturas ideais possuem elevada resistência mecânica, para cerâmicas finas.

O módulo de Weibull encontrado foi de 12,8 para a porcelana Pó de vidro e de 16,8 para porcelana tradicional. A partir da perspectiva de Weibull, as duas porcelanas apresentam uma boa confiabilidade para materiais frágeis. Os valores encontrados de módulo de Weibull são um atestado positivo para todo o processamento desenvolvido, seja a formulação, a metodologia experimental e os ciclos de queima escolhidos. O menor módulo da formulação Pó de vidro sugere um maior cuidado no processamento desta porcelana, principalmente na queima.

6.3 QUANTO A RELAÇÃO ENTRE SUA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS:

Pelo estudo da microestrutura, pode-se verificar que a temperatura de sinterização, na qual se alcança o módulo de ruptura máximo, é aquela em que foi gerada quantidade suficiente de fase vítrea para cobrir toda a peça, tendo tempo para interagir com as fases cristalinas mais refratárias (como o quartzo). O limite de temperatura máxima é dado pela geração de porosidade, seja através da liberação de oxigênio (gerando porosidade fechada e aberta) e/ou expansão do gás nos poros (porosidade fechada). O aumento de porosidade, e mais especificamente o diâmetro de poro, mostrou ser deletério à resistência mecânica das peças, como era de se esperar.

A microestrutura revela, portanto, que a resistência mecânica é máxima quando a porosidade torna-se fechada e isolada. A partir desta temperatura, a resistência diminui com o aumento da mesma. Isto é explicado pela redução de material na seção transversal da peça e conseqüente diminuição da energia específica de superfície, de modo que haja menor quantidade de barreiras à propagação de uma trinca. É possível ocorrer a conectividade entre trinca e poro, como sugerem algumas imagens fotomicrográficas.

A análise dos dados técnicos de ambas as formulações revela que o módulo de ruptura máximo não corresponde necessariamente aos valores de absorção de água e de porosidade aparente mínima, de modo que este método de avaliação não é indicado para valores muito pequenos, como menores que 0,5%, encontrados nos ensaios. Deste modo, pode-se considerar a superfície das peças impermeável, não sendo representada pela absorção de água a qual é uma medida apenas da porosidade transpassante (interconectada à superfície). Portanto, a resistência mecânica é uma conseqüência da porosidade fechada e trincas internas.

A medição da densidade das peças reflete o que foi analisado na microestrutura, havendo uma correspondência entre densificação e resistência máxima.

O tamanho médio do defeito controlador nas duas porcelanas, calculados nos ensaios de mecânica da fratura, é de aproximadamente o mesmo, cerca de 200 μm . Portanto, outra propriedade, além do defeito controlador, deve influenciar a maior resistência mecânica da porcelana tradicional. Esta resposta foi obtida pela análise microestrutural que revelou a presença de mulita secundária espalhada por toda matriz da tradicional, fato que não ocorre na porcelana pó de vidro. Esta fase, além de possuir elevada resistência, possibilitou uma maior

densificação das peças. Do mesmo modo, a fase vítrea gerada na porcelana pó de vidro proporciona a retenção de maior quantidade de bolhas.

Na análise das imagens em MEV, encontrou-se que um defeito da ordem de $200\mu\text{m}$ é concebido pela conectividade entre a porosidade ou trincamento gerado em torno de grãos de quartzo, devido a diferença de expansão térmica linear entre esses grãos e a matriz.

O diferente tipo e quantidade de fases da porcelana tradicional explicam a maior resistência à propagação de trinca, já que o tipo e tamanho de trinca analisado são o mesmo para as duas porcelanas. Pode-se concluir que a maior densidade significa um maior caminho a ser percorrido pela trinca, o que explica a maior resistência da tradicional. As duas porcelanas apresentaram grande quantidade de fases cristalinas de elevada resistência mecânica como mulita e quartzo, não sendo observada a fratura transcristalina. Então, as fases cristalinas determinam a tenacidade deste tipo de material. Como o maior valor de K_{IC} foi encontrado para a tradicional, a observação formulada anteriormente é coerente.

A porcelana tradicional possui uma energia de superfície específica $\gamma = 16,4 \text{ J/m}^2$, enquanto a porcelana pó de vidro possui um $\gamma = 10,7 \text{ J/m}^2$. Resultados que reforçam as implicações expostas sobre a determinação da tenacidade à fratura.

As inferências expostas até aqui têm embasamento nas observações experimentais e em resultados apresentados por outros pesquisadores. Assim, a trinca na fase vítrea causada pela presença de quartzo, exatamente no contorno de grão, é uma consequência da diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre quartzo e matriz, como observou Ohyra (1999). As conexões dessas microtrincas originadas nos grãos de quartzo causam uma significativa redução do K_{IC} em porcelanas, conforme o trabalho de Rice (1981). O enfraquecimento do material devido ao aumento de porosidade em temperatura elevada ocorre com a conexão entre trinca e poro, como salientou Hubner (2001), ao passo que Oral (1993) observou que o poro cresce com o aumento de expansão dos gases, em consequência do aumento de temperatura, e o tamanho de poro passa a limitar a resistência. Em consequência, o módulo de ruptura máximo pode diminuir com aumento de temperatura como foi observado nos experimentos realizados por diversos pesquisadores [Iqbal, 2000; Ece, 2002]. Kobayashi (1992) notou que pode-se encontrar uma resistência bastante elevada na presença de poros pequenos e isolados. Assim, nos testes experimentais, puderam-se relacionar a resistência mecânica à temperatura de queima, pois a resistência máxima está associada ao tamanho de

poro, e na temperatura ideal, a resistência máxima passa a ser limitada pela trinca de origem térmica, conforme mostrou a microestrutura das peças analisadas.

6.4 QUANTO A POSSÍVEIS APLICAÇÕES:

O produto obtido apresentou características técnicas semelhantes a uma porcelana tradicional, de modo que a cerâmica de pó de vidro pode encontrar uma gama de aplicações na produção desde louças a pisos. Considerando-se as normas de um produto de especificações técnicas bastante restritivas, como de um grés porcelanato, os corpos cerâmicos obtidos enquadram-se quanto aos itens módulo de ruptura e absorção d'água, já que apresentaram MOR superior a 35 MPa e absorção d'água $< 0,5\%$, limites exigidos a um produto por estas normas.

A presença numa formulação do pó de vidro, em vez de um feldspato, não somente levaram a diferenças tecnológicas significativas, expressos pelo ciclo térmico de sinterização, mas também a diferenças nas propriedades finais das peças, não alcançando a mesma resistência mecânica da porcelana tradicional. Entretanto, os parâmetros técnicos encontrados garantem o uso desta formulação em quase todas as aplicações de porcelanas, sendo possivelmente mais restrito na aplicação em porcelanas elétricas de alta resistência. Por outro lado, a menor energia gasta na sinterização das peças é um atrativo considerável no emprego desta formulação.

A utilização de um material reciclado como pó de vidro, além de ser economicamente atraente, traz um benefício inquestionável ao ambiente, com a redução de área de degradação na extração de feldspatos, que por si só, já justificaria a sua demanda.

7 SUGESTÕES

Os resultados encontrados neste trabalho foram bastante conclusivos. Algumas sugestões são feitas no sentido de complementar e enriquecer os dados apresentados. Por outro lado, o fato da porcelana pó de vidro ser tecnicamente viável traz à tona a sua caracterização em várias áreas de estudo de cerâmicas. Algumas peculiaridades expostas no decorrer das investigações desta porcelana sugerem também a necessidade de um estudo científico em outras áreas de conhecimento.

A análise das peças utilizando-se microscópio eletrônico por transmissão, análise por microscópio de varredura que permite a análise de imagens secundárias (SEI), ajudaria a aprofundar a análise da microestrutura da porcelana pó de vidro.

A medição da quantidade de fases por difratometria quantitativa traria mais informações, para confirmar as análises realizadas, enriquecendo a comparação entre as duas formulações estudadas.

A produção de peças por outros processos de conformação como colagem, extrusão, prensagem isostática é interessante para se avaliar o pó de vidro na fabricação de outros produtos.

A análise da influência do pó de vidro nas propriedades reológicas de uma barbotina é um estudo com apelo técnico e científico.

Testes em escala industrial da porcelana pó de vidro seriam interessantes e complementares na investigação do comportamento desta formulação.

O aprofundamento no estudo da presença de anortita na porcelana pó de vidro abre um leque de oportunidade de estudos, nos campos de cristalização, morfologia de fases, inter-relação entre fases, resistência mecânica, e demais propriedades de uma porcelana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN CERAMIC SOCIETY - “Página na internet”. 1999.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS – ASTM, 1994.
3. BEALS, R. J. – “Manufatura de louça de mesa nos Estados Unidos”. Revista Cerâmica, 29 (66), 1983.
4. BERGMANN, C.P. - “Apostila de aula”. 2000.
5. BOSCHI, A.O. – “Palestra no 45 Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica”. Florianópolis, 2001.
6. BRUGUERA, J. – “Manual prático de cerâmica”. Ed. Omega, p. 334, 1984.
7. BUSTAMANTE, M.G. e BRESSIANI, J.C. – “A indústria cerâmica brasileira”. Cerâmica industrial, 5 (3), p. 31-36, 2000.
8. CALLISTER, W.D. Materials Science and Engineering, John Wiley & sons, N.Y., (2000), 871pg.
9. CARTY, M.W. e SENAPATI, U. – “Porcelain – raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior”. J. Am. Cer. Soc., 81 (1), p. 3-20, 1998.
10. CERAMICS MONOGRAPHS – A Handbook of Ceramics, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1979.
11. CHEN, C. Y. et al. – “Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts”. Ceramics Intern., 26, p. 715-720, 2000.
12. DAVIDGE, R.W. Mechanical behavior of ceramics. Cambridge University Press (1979). 165pg.
13. DEER, W.A. et al. Minerais constituintes das rochas - uma introdução. Fundação Calouste Gulbekian, Lisboa (1966). 555pg.
14. DEER, W.A.; Howie, R.A. e Zussman, J. Rock forming mineral, v.4, John Wiley and Sons, new York, 1963.

15. DEMUTH, T. et al. – “Polymorphism in silica studied in the local density and generalized-gradient approximations”. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11, p. 3833-3874, 1999.
16. ECE, O.I.; NAKAGAWA Z. – “Bending strength of porcelains”. *Ceramics International*, 28, p. 131-140, 2002.
17. FENNER, J. 1913 em: HAND, R. J. – “Characterization of fired silicas”. *Thermochimica Acta*, 318, p. 115-123, 1998.
18. FREIMAN, S.W. *Fracture mechanics: application for whitewares in Henken*, 1995.
19. GARDEIK (1981, ceramic monographs)
20. GARDEIK, H.O. e SCHOLZ, R. – “Thermal technology for tunnel kiln firing in the ceramic industry”. *Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1981.
21. HAND, R. J. – “Characterization of fired silicas”. *Thermochimica Acta*, 318, p. 115-123, 1998.
22. HEANEY P.J., *Silica*, Mineralogical Soc. of Am., Washington, D. C. 1994.
23. HEANEY, P.J. et al. (editores). *Silica - Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications*. Mineralogy Society of America, Washington, D.C. (1994). 606 pg.
24. HENKES, V.E. et al. (editores). *Science of whitewares*. American Ceramic Society, Ohio (1996). 431pg.
25. HLAVÁČ, J., *The Technology of Glass and Ceramics*. *Glass Science and Technology*, 4. Department of Silicates, Institute of Chemical Technology. Tchechoslováquia, 1987.
26. HÜBNER, H. – “Mechanical properties of advanced engineering ceramics”. *Apostila de aula*, 2001.
27. HÜBNER, H. – “Structure and properties of ceramic materials”. *Apostila de aula*, 2000.
28. IQBAL, Y. e LEE, W. E. J. – “Fired porcelain microstructures revisited”. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (12) p.3584-90, 1999.
29. IQBAL, Y. e LEE, W. E. J. – “Microstructural evolution in triaxial porcelain”. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (12) p.3121-27, 2000.

30. JACKSON, M.J. e MILLS, B. – “Dissolution of quartz in vitrified ceramic materials”. J. Mat. Sc., 32, p. 3295-3304, 1997.
31. KANE, S.C e COOK, R.L. – “Effect of grinding and firing treatment on the cristalline and glass content and physical properties of whitewares bodies”. J. Amer. C. Soc., 34 (5), p.145-151, 1951.
32. KILIKOGLU, V. VERNIS, G. - “Toughening of ceramic earthenwares by quartz inclusions: an old art revisited”. Acta Metall. Mater., 43 (8), 2959-2965, 1995.
33. KINGERY, -“ Introduction to ceramics” Ed. Wiley, 1960.
34. KLEIN, G. – “Application of feldspar raw materials in the silicate ceramics industry”. Interceram, 50 (1), 2001.
35. KOBAYASHI Y. et al. – “Effect of firing temperature on bending strength of porcelains for tableware”. J. Am. Ceram. Soc., 75 (7), p.1801-1806,1992.
36. KONTA, J. - “Properties of ceramic raw materials”. Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics, cap. 13; Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg.,1981.
37. KRAUSKOPF, K. P. – “Introdução a Geoquímica”. Ed. polígono, v. 1 e 2, (1972).
38. LLORENS, F.G. – “Matérias-primas fundentes para a fabricação de grés porcelanato”. Cerâmica e informação, 9 (03/04), 2000.
39. LUNDIN, S.T. (1959), in S.I. Warshal, R. Seider, J. Am. Cera. Soc.. 50 (7) 1967.
40. MADRUGA, T. P. – “Apostila de aula”. 1999.
41. MARINO, L.F.B. e BOSCHI, A.O. – “A expansão térmica de materiais cerâmicos Parte I: introdução, aplicações e composição da massa”.Cerâmica industrial, 2 (1/2), p. 17-21, 1998.
42. MATTYASOVSKY-ZSOLNAY, L.– “Mechanical strength of porcelain”. J. Mat. Sci., 40 (9), 299-306, 1957.
43. MAYTI, S. e SARKAR, B.K. – “Development of high strenght whiteware bodies”. J. Eur. Cer. Soc., 16, p. 1083-1088, 1996.
44. Mc COLM, J. - “Development of microstructure of fired ecuadorean clay”. British Cer. Trans., 98 (5), p. 213-218, 1999.

45. MELCHIADES, F.G. et al. – “A curva de gresificação : Parte I”. *Cerâmica industrial*, 01 (04/05), p. 30-31, 1996.
46. MELCHIADES, F.G. et al. – “A curva de gresificação : Parte II”. *Cerâmica industrial*, 02 (01/02), p. 23-26, 1997.
47. MORAES, R. O. e HECHET, C. - “Rochas e Minerais Industriais - Principais depósitos minerais do Brasil, v. IV-B”, DNPM,1996.
48. MOTTA, J.F. et. al. – “ As matérias-primas cerâmicas. Parte I: o perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos”. *Cerâmica Industrial*, 6 (2), p. 28-38, 2001.
49. NORTON, F. H. – “Fine ceramics technology and applications”. Mc Graw-Hill inc., p. 505, 1987.
50. OHYA, Y. et al. – “Acoustic emission from a porcelain body during cooling”. *J. Am. Cer. Soc.*, 82 (2), p. 445-48, 1999.
51. ORAL, M. S et al. – “Fracture-initiating flaws in whitewares containing quartz”. *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 82, p. 31-36,1983.
52. PICKERING, S. M. e MURRAY, H. H. – “Kaolin em Industrial Minerals and Rocks”. Society for mining, metallurgy and exploration inc., 1994.
53. RADO, P. – “The strange case of hard porcelain”. *Transactions and Journal of The British Cer. Soc.*, 70, 131-39, 1971.
54. RICE, R.W. em Henken, 1995.
55. SEGADÃES, A. M. – “Refratários”. Ed. Universidade de Aveiro, p. 247, 1997.
56. SHAIRER, J.F. - “Melting relations of the common rock forming oxides”. *J. Amer. Cer. Soc.*, 40 (7), 1957.
57. SHREEVE, - “ Indústrias dos processos químicos”. 1980.
58. SHÜLLER K.H.- “Porcelain”. *Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1979.
59. SHÜLLER K.H., - “Reactions between mullite and glassy phase in porcelains”. *Transactions of the British Ceram. Soc.* , 63 (2), p. 103-116, 1967.
60. STEVENS, S.J. et al. – “Polymorphism of silica”. *J. Mat. Sci.*, 32, p.2929-2935, 1997.

61. UNIVERSITY OF ALFRED – “CES course”. 2000.
62. VAN VLACK, L. – “Propriedades dos materiais cerâmicos”. Ed. Edgar Blücher, p.317, 1973.
63. WARSHAW, S.I, e SEIDER, R. - “Comparison of strenght of triaxial porcelains containing alumina and silica”. J. Amer. Cer. Soc., 50 (7), p. 337-42, 1967.
64. WEISS, R. – “The raw materials quartz and its preparation”. Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics. Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1979.