

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

EFEITO DE CARBONATOS DE Ca, Mg e Li E DO CICLO DE QUEIMA
NA EXPANSÃO POR UMIDADE DE MATERIAIS CERÂMICOS
POROSOS PARA REVESTIMENTO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

CLAUDIA LIRA

FLORIANÓPOLIS, FEVEREIRO DE 1997.

**EFEITO DE CARBONATOS DE Ca, Mg e Li E DO CICLO DE QUEIMA NA
EXPANSÃO POR UMIDADE DE MATERIAIS CERÂMICOS POROSOS PARA
REVESTIMENTO**

CLAUDIA LIRA

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU
DE MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, ÁREA DE
CONCENTRAÇÃO PROCESSAMENTO DE MATERIAIS.**



PROF. DR. ORESTES ESTEVAM ALARCON - ORIENTADOR



PROF. DR. CESAR VITÓRIO FRANCO - COORDENADOR DO CURSO

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. ALOÍSIO NELMO KLEIN



PROF. DR. MARCIO FREDEL



PROF. DR. DACHAMIR HOTZA

**Ao meu marido Júnior,
aos meus pais Osnildo e Marta Marli
e a Deus.**

AGRADECIMENTOS

Ao professor Orestes Alarcon, pela proposição do tema e orientação.

Ao Centro de Pesquisas Eliane, em Criciúma, pelo uso de suas instalações e, em especial, a José Ângelo Ambioni Bianchi, Edison Luiz Honorato e Ederson Becker por toda a orientação e auxílio nos trabalhos experimentais.

Ao Centro de Tecnologia Cerâmica - CTC, em Criciúma, em especial a Leonardo Costa, Juarez de Paulo, Fabiano Raupp Pereira, Fábio Paiva e Victor Alencastro Garcia, pelo auxílio na realização dos ensaios.

Aos professores Aloísio Nelmo Klein, Márcio Fredel e Dachamir Hotza, pela participação como membros da banca examinadora.

A Elza Cristina Echude, Luciana Pandini, João Rodrigo de Medeiros, Sandro Tomaz Martins, Edoardo Poffo, Eder Lessi de Almeida e Pablo Steffen Morais, pelo auxílio na realização dos ensaios de caracterização mineralógica, térmica e microestrutural.

À CAPES pelo auxílio financeiro, sem o qual não seria possível a realização deste trabalho.

A todos os amigos do LabMat, que muito colaboraram com sua amizade e atenção.

Ao meu irmão, Daniel, pela sua paciência e cooperação.

Enfim, a todos que de alguma forma tenham acompanhado e auxiliado a realização deste trabalho,

MUITO OBRIGADO.

SUMÁRIO

	página
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	01
1.1. OBJETIVOS	03
1.2. ESTRUTURA DO TRABALHO	04
CAPÍTULO 2 - MATÉRIAS-PRIMAS CERÂMICAS. UTILIZAÇÃO E COMPORTAMENTO TÉRMICO	05
2.1. ARGILOMINERAIS	06
2.1.1. Caulinita	06
2.1.2. Ilita	07
2.1.3. Mica Muscovita	08
2.1.4. Montmorilonita	09
2.2. QUARTZO	09
2.3. FELDSPATOS	10
2.4. CARBONATOS	11
2.4.1. Carbonato de Cálcio	11
2.4.2. Carbonato de Magnésio	13
2.4.3. Carbonato de Lítio	14
2.5. ÁGUA e MATÉRIA ORGÂNICA	15
2.6. MICROESTRUTURA DE CORPOS CERÂMICOS	15

CAPÍTULO 3 - EXPANSÃO POR UMIDADE	19
3.1. DEFINIÇÃO	19
3.2. MECANISMOS	19
3.3. INFLUÊNCIA DAS FASES, DA COMPOSIÇÃO E DA TEMPERATURA DE QUEIMA	21
3.3.1. Fases cerâmicas	21
3.3.2. Efeitos da composição e temperatura de queima	22
3.4. REVERSIBILIDADE	25
3.5. MÉTODOS DE ACELERAÇÃO E MEDIÇÃO	26
CAPÍTULO 4 - METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
4.1. METODOLOGIA ADOTADA	31
4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
4.2.1. Preparação dos corpos de prova	33
4.2.2. Realização dos ensaios de expansão por umidade	36
4.2.3. Realização dos ensaios de resistência à flexão e absorção d'água	37
4.2.4. Realização dos ensaios de caracterização térmica, mineralógica e microestrutural	38
CAPÍTULO 5 - APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	39
5.1. TRANSFORMAÇÕES TÉRMICAS, CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E MICROESTRUTURAL DOS CORPOS DE PROVA	39
5.1.1. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica	39
5.1.2. Análise Mineralógica	39
5.1.3. Análise Microestrutural	48

5.2. RETRAÇÃO LINEAR, ABSORÇÃO D'ÁGUA E MÓDULO DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO	51
– 5.2.1. Retração Linear e Absorção d'água	51
– 5.2.2. Resistência à Flexão	55
5.3. EXPANSÃO POR UMIDADE	56
– 5.3.1. Comportamento da expansão por umidade dos corpos de prova em relação ao tempo de tratamento em autoclave	57
– 5.3.2. Efeitos da composição e da temperatura de queima na expansão por umidade dos corpos de prova	60
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	65
6.1. CONCLUSÕES	65
6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS	67
GLOSSÁRIO	70

ÍNDICE DE FIGURAS

	página
Figura 2.1 - Representação esquemática da estrutura de alguns argilominerais	07
Figura 2.2 - Curvas de DTA para alguns argilominerais	08
Figura 2.3 - Diagrama de equilíbrio $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, C = CaO, S = SiO_2 e A = Al_2O_3 ...	12
Figura 2.4 - Diagramas de absorção d'água e retração linear para teores de 0,3 e 6% de CaO	12
Figura 2.5 - Diagrama de equilíbrio $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, M = MgO, S = SiO_2 e A = Al_2O_3 ..	13
Figura 2.6 - Diagrama de equilíbrio $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	14
Figura 2.7 - Diagrama de gresificação de uma argila caulínica para azulejos	16
Figura 3.1 - Efeito (a) da razão $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ e (b) da razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ na expansão por umidade de corpos argilosos	23
Figura 3.2 - Efeito da temperatura de sinterização na expansão por umidade de corpos caulínicos com adições de álcalis	24
Figura 3.3 - Comparação entre a expansão por umidade em autoclave (3h, 295 lb/cm ² em vapor saturado a 213°C) e a expansão atmosférica (4 meses de exposição) de materiais argilosos	27
Figura 3.4 - Expansão por umidade em função do tempo de tratamento após queima a várias temperaturas	28
Figura 4.1 - Análise mineralógica do carbonato de lítio	34
Figura 5.1 - Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica do material sem adição de carbonatos	40
Figura 5.2 - Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica do material contendo 15% de CaCO_3	40

Figura 5.3 - Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica do material contendo 15% de MgCO₃	41
Figura 5.4 - Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica do material contendo 15% de Li₂CO₃	41
Figura 5.5 - Análises mineralógicas do material sem adição de carbonatos	43
Figura 5.6 - Análises mineralógicas do material contendo 15% de CaCO₃	44
Figura 5.7 - Análises mineralógicas do material contendo 15% de MgCO₃	45
Figura 5.8 - Análises mineralógicas do material contendo 15% de Li₂CO₃	46
Figura 5.9 - Análises mineralógicas do material contendo 15% de MgCO₃, expandido em autoclave por 6h	47
Figura 5.10 - Micrografia referente ao material sem adição de carbonatos, queimado a 1200°C, aumento 250 X	48
Figura 5.11 - Análise química referente às partículas inclusas no material sem adição de carbonatos	48
Figura 5.12 - Micrografia referente ao material contendo 15% de CaCO₃, queimado a 1200°C, aumento 250 X	49
Figura 5.13 - Micrografia referente ao material contendo 15% de MgCO₃, queimado a 1200°C, aumento 125 X	49
Figura 5.14 - Análise química referente às partículas inclusas no material contendo contendo 15% de MgCO₃.....	50
Figura 5.15 - Micrografia referente ao material contendo 15% de Li₂CO₃, queimado a 1200°C, aumento 125 X	50
Figura 5.16 - Micrografia referente ao material contendo 15% de Li₂CO₃, queimado a 1200°C, aumento 250 X	51

- Figura 5.17 - Efeito da temperatura de queima na retração linear e absorção d'água dos corpos de prova obtidos do material sem conteúdo de carbonatos.....52**
- Figura 5.18 - Efeito da temperatura de queima na retração linear e absorção d'água dos corpos de prova obtidos do material com adição de 15% de carbonato de cálcio52**
- Figura 5.19 - Efeito da temperatura de queima na retração linear e absorção d'água dos corpos de prova obtidos do material com adição de 15% de carbonato de magnésio53**
- Figura 5.20 - Efeito da temperatura de queima na retração linear e absorção d'água dos corpos de prova obtidos do material com adição de 15% de carbonato de lítio54**
- Figura 5.21 - Efeito da temperatura de queima no módulo de resistência à flexão dos corpos de prova com e sem adição de carbonatos55**
- Figura 5.22 - Efeito do tempo de tratamento em autoclave na expansão por umidade dos corpos de prova obtidos do material sem conteúdo de carbonatos57**
- Figura 5.23 - Efeito do tempo de tratamento em autoclave na expansão por umidade dos corpos de prova obtidos do material contendo 15% de carbonato de cálcio58**
- Figura 5.24 - Efeito do tempo de tratamento em autoclave na expansão por umidade dos corpos de prova obtidos do material contendo 5% de carbonato de magnésio.....58**
- Figura 5.25 - Efeito do tempo de tratamento em autoclave na expansão por umidade dos corpos de prova obtidos do material contendo 15% de carbonato de**

lítio	59
Figura 5.26 - Efeito da adição de CaCO_3 na expansão por umidade dos corpos de prova	61
Figura 5.27 - Efeito da adição de MgCO_3 na expansão por umidade dos corpos de prova	61
Figura 5.28 - Efeito da temperatura de queima na expansão por umidade dos corpos de prova.....	63

RESUMO

Em contato com a umidade, peças cerâmicas adsorvem água, resultando em um aumento de suas dimensões. Este fenômeno, conhecido como expansão por umidade, é influenciado por quaisquer fatores que determinem a constituição mineralógica da peça, entre eles: composição e ciclo de queima. Sendo os carbonatos aditivos comumente utilizados na formulação de massas cerâmicas, procurou-se avaliar o efeito do conteúdo de carbonatos de cálcio, magnésio e lítio, bem como o efeito do ciclo de queima, no fenômeno de expansão por umidade em materiais cerâmicos para revestimento. Para isso, utilizou-se como referência uma composição básica de revestimento poroso para produção em processo de monoqueima, com adições controladas de carbonato e sinterização em três diferentes temperaturas. A determinação da expansão foi realizada através de ensaios em autoclave e para caracterização térmica, mineralógica e microestrutural foram utilizadas as técnicas de Análise Térmica Diferencial, Difratomia de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura. A adição de carbonato de cálcio provocou uma redução da expansão por umidade, o carbonato de magnésio apresentou o efeito de aumentar a expansão, enquanto que, para os corpos de prova contendo carbonato de lítio, verificou-se uma expansão por umidade muito menor, quando comparados com os corpos de prova de outras formulações.

ABSTRACT

In contact with moisture, ceramics adsorb water, resulting in an overall increase in the dimensions of a particular component. This phenomenon is referred to as moisture expansion and is influenced by factors that affect the mineralogical constitution of the material, such as initial composition and the firing cycle. The effect of the amount of calcium, magnesium, and lithium carbonates on the expansion of tiles has been investigated, since these materials are commonly used ceramic-formulation additives. In addition, the effect of the firing profile has also been addressed. To this end, a basic wall tile reference composition was studied in a single firing process. Both the type of additive (carbonate) and the firing temperature were controlled. Moisture expansion was studied by autoclaving. Thermal, mineralogical and microstructural characterisation were carried out using Differential Thermal Analysis (DTA), X-Ray Diffractometry (XRD), and Scanning Electron Microscopy (SEM). The presence of calcium carbonate resulted in a reduction in the total moisture expansion, whereas magnesium carbonate increased moisture expansion. Finally, addition of lithium carbonate resulted in a significantly lower expansion of the bodies as compared to samples of other formulations.

1. INTRODUÇÃO

A indústria cerâmica brasileira desempenha importante papel no mercado externo, configurando o país como o 3º maior pólo exportador de revestimentos cerâmicos. Em 1995, o Brasil ocupava o 4º lugar no mundo, em volume de produção de cerâmica de revestimento, com uma produção de 295 milhões de m² por ano. Mais de 75% da capacidade instalada de produção do país, concentra-se nos estados de Santa Catarina e São Paulo [1]. A qualidade dos revestimentos cerâmicos produzidos no Brasil é reconhecida internacionalmente e a indústria cerâmica, visando conquistar novos mercados e manter a competitividade no exigente mercado externo, está constantemente investindo no desenvolvimento de novos produtos, novas tecnologias de produção e no melhoramento da qualidade de seus produtos. No entanto, certos problemas relativos aos revestimentos cerâmicos, são ainda causadores de prejuízos para indústria e consumidor.

A maior parte das patologias dos revestimentos está associada ao assentamento, sendo atribuídas, principalmente, à movimentação higrotérmica (devido à umidade e às variações de temperatura) como causa do descolamento de peças cerâmicas de revestimento [2]. Segundo Ioshimoto [3], Dal Molin [4] e Geyer [5], a umidade, a fissuração* e o descolamento de revestimentos cerâmicos, nesta ordem, constituem as três principais manifestações patológicas em edificações habitacionais.

A expansão por umidade é apontada, desde a década de 20, como causadora do gretamento das superfícies vidradas de revestimentos cerâmicos e também, posteriormente, como principal fator que conduz ao descolamento dos revestimentos das superfícies de assentamento. Este termo, *expansão por umidade*, foi empregado pela primeira vez em 1926, como sendo uma das causas do gretamento dos vidrados de cerâmicas de revestimento [6]. Em 1929, Schurecht e Pole [7] observaram que o gretamento que se produzia em peças cerâmicas vidradas, poderia ser devido a uma expansão gradual da peça exposta à ação da umidade, e que a expansão do suporte não era acompanhada por uma expansão análoga do vidrado. A expansão por umidade, nestes termos, pode ser definida como um aumento das dimensões das peças

* os termos umidade e fissuração citados, nesse contexto, não se referem a problemas relativos aos revestimentos cerâmicos e sim à estrutura de alvenaria em construções civis.

cerâmicas, quando estas adsorvem água em contato com a umidade. Desde então, vêm sendo realizados diversos estudos e experimentos relativos a este fenômeno.

Em 1960, Waters [8] afirmou que grande parte dos problemas de gretamento e descolamento de revestimentos da superfície de assentamento que foram atribuídos a outras causas, são, na verdade, devidos à expansão por umidade das peças cerâmicas. Mais recentemente, em 1990, Enrique [9] justificou, também, a expansão por umidade do suporte cerâmico como causadora do gretamento da superfície vidrada de revestimentos esmaltados.

Certos autores [10], [11] apontam outros fatores para o descolamento, tais como: a fluência, a contração da superfície de concreto do assentamento e a expansão térmica dos revestimentos. Uma análise de casos envolvendo descolamentos ou falhas de adesão [10], demonstrou que 80% destes eram devidos a erros no projeto, ou na especificação e deficiência da mão-de-obra no assentamento dos revestimentos. É admissível que todos estes fatores possam contribuir para o descolamento, mas sua influência é difícil de quantificar. A expansão térmica das peças cerâmicas, por exemplo, é da ordem de 0,015% a 0,025% para uma variação de temperatura em torno de 30°C [11]. Esta expansão é muito pequena para causar tensão excessiva nas peças, a não ser em grandes áreas, onde a acumulação diferencial dos movimentos dimensionais entre as peças e o substrato pode resultar num movimento de efeito térmico significativo. Em vista de muitas dificuldades relacionadas à determinação quantitativa dos fatores citados acima, estima-se a expansão por umidade dos revestimentos cerâmicos como fator de avaliação de possíveis falhas, devido ao movimento diferencial, tanto entre revestimento e superfície de assentamento, como entre suporte cerâmico e superfície vidrada (no caso de revestimentos esmaltados) [12].

Segundo o levantamento bibliográfico de Chiari [6] "a expansão por umidade pode levar ao gretamento do vidrado e, para materiais que durante a sua utilização são colocados lado a lado, as tensões geradas quando cada um desses elementos se expande além de um determinado limite podem ser suficientes para comprometer a estabilidade da estrutura. No caso dos revestimentos, esse efeito pode comprometer a aderência ao contrapiso (ou à parede) e dessa forma, levar ao destacamento."

A expansão por umidade, relacionada a revestimentos cerâmicos, é influenciada por diversos fatores, desde a composição da peça até as condições ambientais a que a mesma será sujeita como produto acabado. As matérias-primas utilizadas na composição da massa cerâmica

para a fabricação de revestimentos para pisos e paredes sofrem transformações e perda de água no processo de sinterização, sendo que estas transformações são dependentes da temperatura. As fases constituintes do produto queimado, essencialmente produtos da transformação de argilominerais, podem reidratar em contato com a umidade do ar [13]. A adsorção de água pela peça e a reidratação dos argilominerais acarreta um aumento das dimensões da mesma.

1.1. OBJETIVOS

Levando em conta as considerações anteriores, um estudo visando identificar as causas do fenômeno da expansão por umidade em determinado revestimento ou peça cerâmica deve procurar avaliar os efeitos da composição e dos parâmetros de processamento. É freqüente a utilização de carbonatos como aditivos em formulações de revestimentos cerâmicos de monoqueima com a finalidade de exercer um controle dimensional da peça durante a queima. A presença destes carbonatos exerce influência sobre diversas propriedades do material queimado. Desta forma, neste trabalho, procurou-se investigar os efeitos do conteúdo de carbonatos (de cálcio, magnésio e lítio) e do ciclo de queima no fenômeno da expansão por umidade em materiais cerâmicos porosos para revestimento.

A expansão por umidade se torna mais preocupante em produtos de superfícies vidradas para revestimento de paredes. Aí atuam tanto o efeito de gretamento da superfície vidrada quanto o destacamento da peça da superfície de assentamento. Por isso, utilizou-se como referência uma composição básica de revestimento poroso para produção de azulejos em processo de monoqueima. Como o principal objetivo do trabalho foi investigar o efeito de carbonatos na expansão por umidade, optou-se pela utilização de matérias-primas com baixo teor de impurezas, procurando representar a constituição básica de corpos cerâmicos porosos, mas sem introduzir comportamentos diversos devido à presença de fundentes ou outros elementos.

O trabalho se limita, portanto, a estudar o fenômeno da expansão por umidade em uma composição básica de azulejos, com ênfase nas reações que se produzem durante a queima em diferentes temperaturas, em um processo de monoqueima porosa e com diferentes tipos de carbonatos.

1.2. ESTRUTURA DO TRABALHO

No capítulo 2, descreve-se as matérias-primas comumente utilizadas na formulação de revestimentos cerâmicos. Sua utilização, função, comportamento térmico e efeitos na microestrutura do produto queimado são apresentados conforme bibliografias consultadas.

O capítulo 3 dedica-se a uma revisão bibliográfica da expansão por umidade: conceito, mecanismos e métodos de ensaio. São apresentados, inclusive, resultados de outros estudos sobre o tema, analisando efeitos de diversos fatores sobre a expansão por umidade de produtos cerâmicos.

No capítulo 4 estão descritos a metodologia adotada na parte de ensaios experimentais, bem como todas as etapas do procedimento, desde a preparação dos corpos de prova, até sua caracterização, após queimados.

No capítulo 5 estão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios de expansão por umidade e nos ensaios complementares de retração linear, absorção d'água e resistência à flexão. As transformações térmicas nas formulações, durante a sinterização, estão caracterizadas pelos resultados de Análise Térmica Diferencial. A constituição mineralógica resultante nos corpos de prova queimados é analisada em difratogramas obtidos por difração de raios-X e a microestrutura foi observada em micrografias e espectros do material sinterizado obtidas em Microscópio Eletrônico acoplado a uma sonda para análise química da área observada.

Finalmente, no capítulo 6, apresenta-se conclusões a respeito de efeitos dos fatores analisados, ciclo de queima (com respeito à temperatura de queima) e composição (com respeito à adição de carbonatos), sobre os resultados dos ensaios de expansão por umidade de corpos cerâmicos. São sugeridos alguns temas para estudos posteriores que podem complementar o presente trabalho.

2. MATÉRIAS-PRIMAS CERÂMICAS. UTILIZAÇÃO E COMPORTAMENTO TÉRMICO

Oxigênio, silício e alumínio constituem, juntos, 90% dos elementos presentes na crosta terrestre, sendo que estes permanecem, predominantemente, na forma de silicatos e aluminossilicatos hidratados. Estes minerais e outros que contêm oxigênio constituem a grande parte das matérias-primas cerâmicas [14]. Estas, no processo de queima, sofrem perda de água, transformações de fase e outras reações, de modo que a constituição do produto cerâmico acabado é, essencialmente, o produto das transformações térmicas das matérias-primas utilizadas.

As transformações térmicas das matérias-primas cerâmicas podem ser acompanhadas pela técnica da Análise Térmica Diferencial (DTA), a qual evidencia os picos endo e exotérmicos correspondentes à variação de entalpia das reações ou transformações de fase que ocorrem com o aumento de temperatura. As transformações físicas são geralmente endotérmicas e as transformações químicas podem ser endo ou exotérmicas [15]. Segundo Grim [16], as reações de desidroxilação (perda da água de constituição na forma de radicais OH), são endotérmicas e as reações de formação de novas fases a temperaturas elevadas são exotérmicas.

A matéria-prima de maior utilização na indústria de revestimentos cerâmicos é a argila, cujos constituintes são, essencialmente, os argilominerais. Estes podem ser definidos como finas partículas de aluminossilicatos hidratados que desenvolvem plasticidade quando misturados com água, isto é, habilidade de exibir deformação permanente e, ao mesmo tempo, não apresentar ruptura ao serem conformados. Serão descritos aqui, os argilominerais de uso mais comum em massas cerâmicas, a saber: caulinita, mica muscovita, ilita e montmorilonita, bem como a descrição de seu comportamento térmico, com base em dados de DTA obtidos da bibliografia. Outros minerais presentes nas formulações cerâmicas são quartzo e feldspato, também os carbonatos, aditivos utilizados freqüentemente, são descritos posteriormente.

2.1. ARGILOMINERAIS

A função dos argilominerais como matéria-prima cerâmica é baseada em suas propriedades, entre elas: tamanho de partícula e comportamento frente a altas temperaturas.

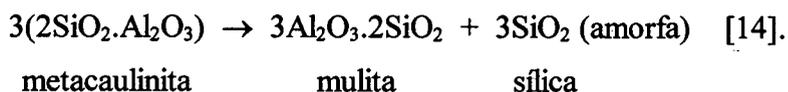
Os processos de conformação de peças cerâmicas normalmente utilizados (prensagem, extrusão, etc.) requerem materiais com habilidade de serem conformados e manterem a forma e a resistência durante a secagem e a queima, características que são apresentadas pelas argilas. Os argilominerais sinterizam, de modo a tornar a peça densa e resistente, mantendo sua forma, numa faixa de temperatura economicamente viável. A baixa granulometria dos argilominerais (< 2µm) provê uma alta energia superficial do pó, o que favorece a densificação e as reações que ocorrem na sinterização [14].

2.1.1. Caulinita

Filossilicato com sistema cristalino triclinico e de fórmula estrutural $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cuja constituição ocorre na proporção de 46,5% de SiO_2 , 39,5% de Al_2O_3 e 13,9% de H_2O (% em massa) [16]. Sua estrutura folicular é constituída por uma camada de tetraedros de SiO_4 e octaedros de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, ligados entre si através do oxigênio em comum, conforme representação esquemática (Fig. 2.1) [14]. A distância interplanar é 7,2 Å. A estrutura é destruída, por perda de água (na forma de radicais OH), quando calcinada acima de 500°C [17], [18].

As transformações térmicas do grupo da caulinita podem ser observadas nos gráficos de DTA (Figura 2.2):

- a 100°C ocorre a perda de água de umidade e adsorvida (reação endotérmica);
- entre 450°C e 700°C ocorre a reação de desidroxilação onde a caulinita, por perda dos grupos OH forma a metacaulinita, amorfa, mas que apresenta alguma identificação na difração de raio-X (reação endotérmica);
- acima de 980°C a estrutura colapsa irreversivelmente em mulita e sílica (reação exotérmica) [19], de acordo com a reação:



A temperatura de retração máxima é em torno de 950°C e a vitrificação ocorre entre 1000 e 1200°C devido a liberação de SiO₂ que reage com óxidos formando um vidro [14], [16], [18].

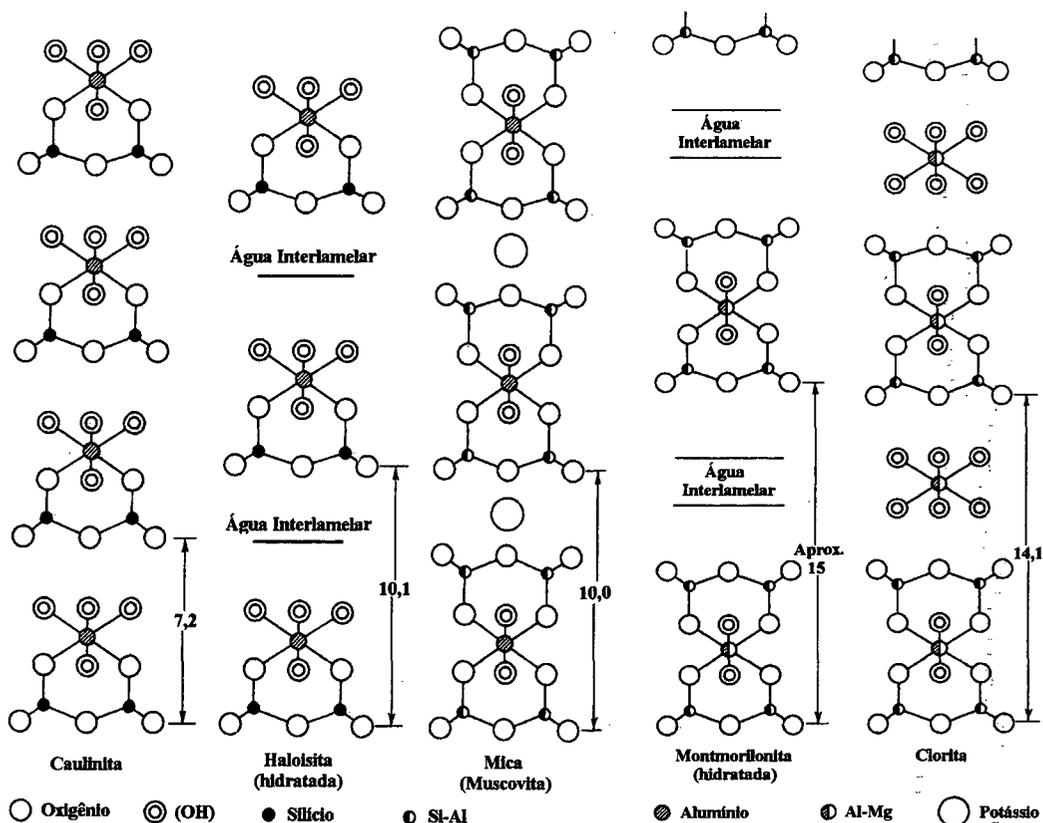


Figura 2.1 - Representação esquemática da estrutura de alguns argilominerais [14].

2.1.2. Ilita

Filossilicato de fórmula aproximada: $(OH)_2Al_2Si_{4-x}Al_xK_xO_{10}$, $0,5 < x < 0,75$. Pode ser considerado como uma mica finamente dividida com deficiência de íons potássio. O espaçamento basal de 10Å não é alterado pela calcinação a 500°C, nem pelo glicolamento. No difratograma de raios-X é diferenciada da mica por apresentar um pico abaulado entre 10 e 11Å, enquanto a mica apresenta um pico mais agudo. A estrutura da ilita pode ser observada como idêntica à da mica na Fig. 2.1.

As transformações térmicas conforme apresentadas na Fig. 2.2. são:

- entre 100°C e 200°C ocorre a perda de água intercalada nas camadas (endotérmica);

- entre 200°C e 400°C ocorre a combustão da matéria orgânica, se houver (exotérmica);
- entre 450°C e 600°C ocorre a reação de desidroxilação, onde as ilitas trioctaédricas têm sua estrutura destruída, enquanto que as dioctaédricas permanecem intactas (endotérmica);
- entre 880°C e 930°C um pico endotérmico indica a perda da estrutura cristalina das ilitas dioctaédricas e o pico seguinte, exotérmico, indica a formação de mulita.

A fusão da ilita ocorre à cerca de 1300°C [16], [17], [18].

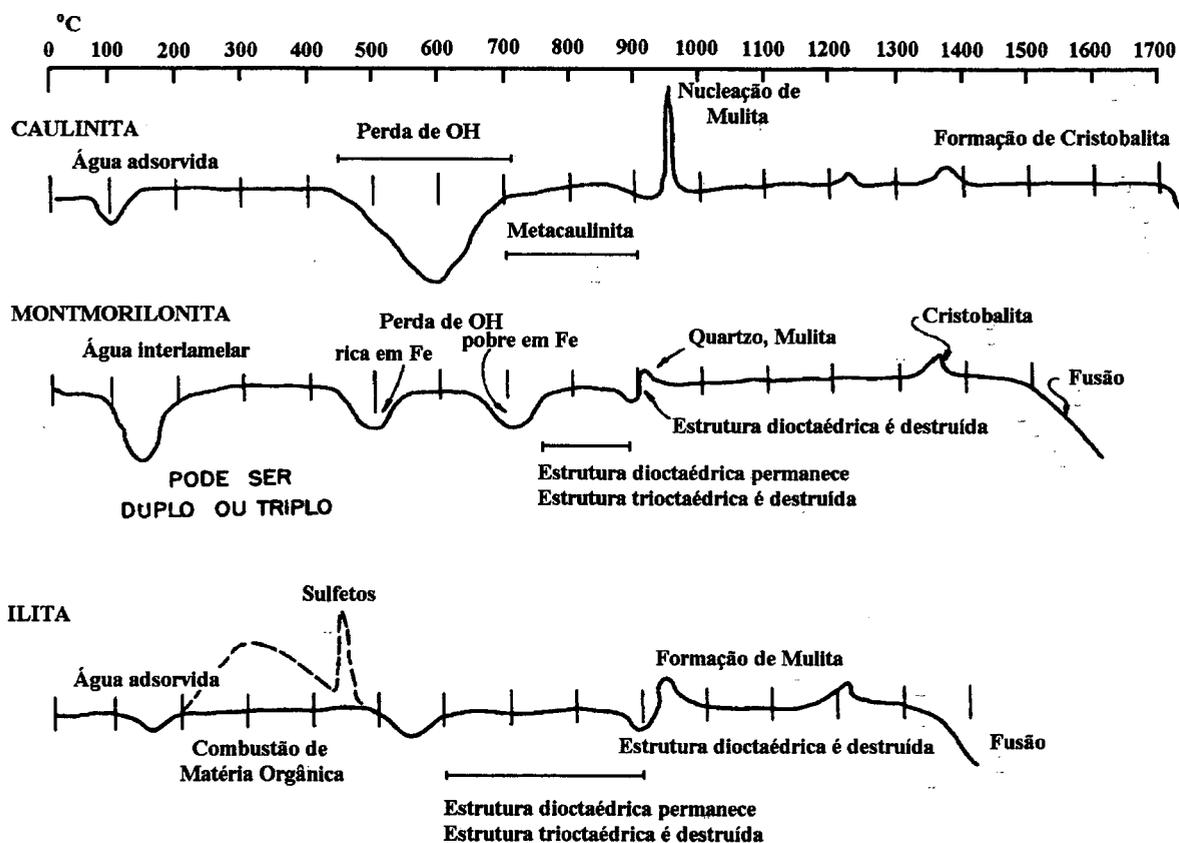


Figura 2.2 - Curvas de DTA para alguns argilominerais [18].

2.1.3. Mica Muscovita

Filossilicato com sistema cristalino monoclinico. A muscovita consiste em uma mica potássica dioctaédrica, não hidratada, de fórmula estrutural $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ [19].

Espaçamento basal de 10Å, conforme representado na Fig. 2.1. Seu comportamento térmico pode ser observado na Fig. 2.2, como semelhante à illita.

2.1.4. Montmorilonita

Filossilicato de fórmula estrutural $(Al,Mg)_8(Si_4O_{10})_3(OH)_{10}.12H_2O$, cuja representação esquemática pode ser observada na Fig. 2.1. Espaçamento basal de 14 Å (forma hidratada), que expande para 17,7 Å quando a camada de água é substituída por glicol e, após a calcinação a 500°C, é reduzido para 10 Å.

Conforme curvas de DTA apresentadas na Fig. 2.2.:

- entre 100°C e 250°C ocorre a perda de água adsorvida (endotérmica);
- entre 400°C e 600°C ocorrem as reações de desidroxilação e as montmorilonitas trioctaédricas perdem a estrutura cristalina (endotérmica);
- entre 880°C e 930°C o pico endotérmico indica a destruição do reticulado cristalino das dioctaédricas e o pico exotérmico indica a formação de quartzo β ou cristobalita, espinélio, ou mulita, dependendo do tipo e origem da montmorilonita [16].

Ocorre alguma formação de cordierita próximo a 1260°C que desaparece junto com a cristobalita em torno de 1450°C, onde ocorre a fusão. A retração máxima de queima é observada a 900°C [16], [17], [18].

2.2. QUARTZO

Tectossilicato de fórmula química SiO_2 (denominação genérica: sílica), que pode ser descrito como um polímero tridimensional de tetraedros cujo átomo central é silício e os vértices são ocupados por oxigênio. De suas formas polimórficas existentes, somente o quartzo α e o quartzo β (sistema cristalino hexagonal, dimensões de célula: $a=4,9999$ Å, $c=5,4570$ Å), densidade = 2,65 g/cm³, são estáveis à temperatura ambiente, sendo que sua forma mais comum na crosta é o quartzo α, de sistema cristalino trigonal (dimensões de célula: $a=4,9130$ Å, $c=5,4050$ Å) [19], [20]. Na formulação de massas cerâmicas é utilizado, basicamente, como constituinte estrutural e como fundente. Possui baixo custo, dureza relativamente alta, é térmica

e quimicamente estável. Favorece a sinterização por ser capaz de formar fase líquida a altas temperaturas [14].

Seu comportamento térmico é descrito a seguir [18], [20]:

- a 573°C os ângulos entre os tetraedros de quartzo α são deslocados, formando o quartzo β de sistema cristalino hexagonal, sem que haja o rompimento de ligações, mas com uma variação de volume, devido alteração nas dimensões de célula;

- a 870°C o quartzo β se transforma em tridimita, que é um polimorfo hexagonal mais compacto;

- a 1470°C a tridimita se transforma em cristobalita (densidade = 2,32 g/cm³) de sistema cristalino cúbico;

- a 1713°C ocorre a fusão da cristobalita.

As transformações inversas cristobalita \rightarrow tridimita \rightarrow quartzo são extremamente lentas por requererem grande quantidade de energia de ativação, para romper as ligações e realinhar as unidades de coordenação dos tetraedros de SiO₄ [21]. A cristalização da sílica é muito difícil. No resfriamento, o fundido irá rapidamente se agregar, não havendo tempo suficiente para arranjar uma estrutura capaz de se cristalizar [22]. Assim, na solidificação, a sílica permanece amorfa, denominando-se esta estrutura de vidro.

2.3. FELDSPATOS

Tectossilicatos. São basicamente aluminossilicatos de potássio, cálcio, sódio ou bário [23]. Consistem em tetraedros de Si e Al, polimerizados tridimensionalmente, cujos vértices são ocupados por oxigênio. O equilíbrio eletrostático é mantido pela presença de cátions alcalinos ou alcalino-terrosos situados nos espaços intersticiais. Os feldspatos comuns são os potássicos (ortoclásio - sistema cristalino monoclinico), sódicos e cálcicos (plagioclásios - sistema cristalino triclinico). Sua utilização tem função de constituinte estrutural e, principalmente, por favorecer a formação de fase vítrea. Devido aos álcalis presentes, quanto maior a proporção de feldspato em relação à argila, a vitrificação ocorre em temperaturas mais baixas [14]. Deve-se tomar o cuidado, entretanto, para que a proporção de argila seja suficiente para uma boa conformação da peça e para que as propriedades mecânicas requeridas sejam alcançadas.

As ligações covalentes Si-O e Al-O são fortes, sendo que a fusão dos feldspatos ocorre acima de 1000°C. A temperatura de fusão da albita (feldspato sódico: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), à pressão atmosférica, é 1100°C, do ortoclásio (feldspato potássico: KAlSi_3O_8) é 1150°C e da anortita (feldspato cálcico: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) é 1550°C [14].

2.4. CARBONATOS

A presença de carbonatos na composição da massa cerâmica influencia as reações a altas temperaturas, gerando fases cristalinas que não se produziriam na ausência destes. Estas alterações afetam grandemente as propriedades tecnológicas do produto sinterizado.

2.4.1. Carbonato de Cálcio

A calcita (designação do carbonato de Cálcio) apresenta sistema cristalino romboédrico [23]. Aquecida próximo a 900°C se decompõe, segundo a reação:



O CaO reage, posteriormente, com a sílica e a alumina provenientes da decomposição dos argilominerais, para formar fases cristalinas cálcicas (silicatos e aluminossilicatos de cálcio) como por exemplo, anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e gehlenita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Dependendo do ciclo de queima, da homogeneidade e até da granulometria do pó, os produtos resultantes das reações podem ser previstos no diagrama de equilíbrio CaO-SiO₂-Al₂O₃ (Fig. 2.3). Num processo real, apenas indicações podem ser obtidas destes diagramas. Numa visão simplista, havendo regiões da peça onde há maior proporção de SiO₂ e Al₂O₃, poderá ocorrer formação de mulita. Em outras regiões, o CaO pode estar presente em maior proporção, reagindo com a sílica e a alumina para formar anortita. Caso o CaO não reaja durante a sinterização, em contato com a umidade do ar, pode hidratar-se formando o hidróxido Ca(OH)₂ [19].

A calcita é utilizada como matéria-prima dos revestimentos cerâmicos, principalmente, com a função de diminuir a retração de queima. Aumentando-se o teor de CaCO₃ na composição da peça cerâmica, aumenta-se a temperatura de vitrificação [24]. A temperaturas de queima não muito altas, este atraso na vitrificação implica num aumento da porosidade, controlando

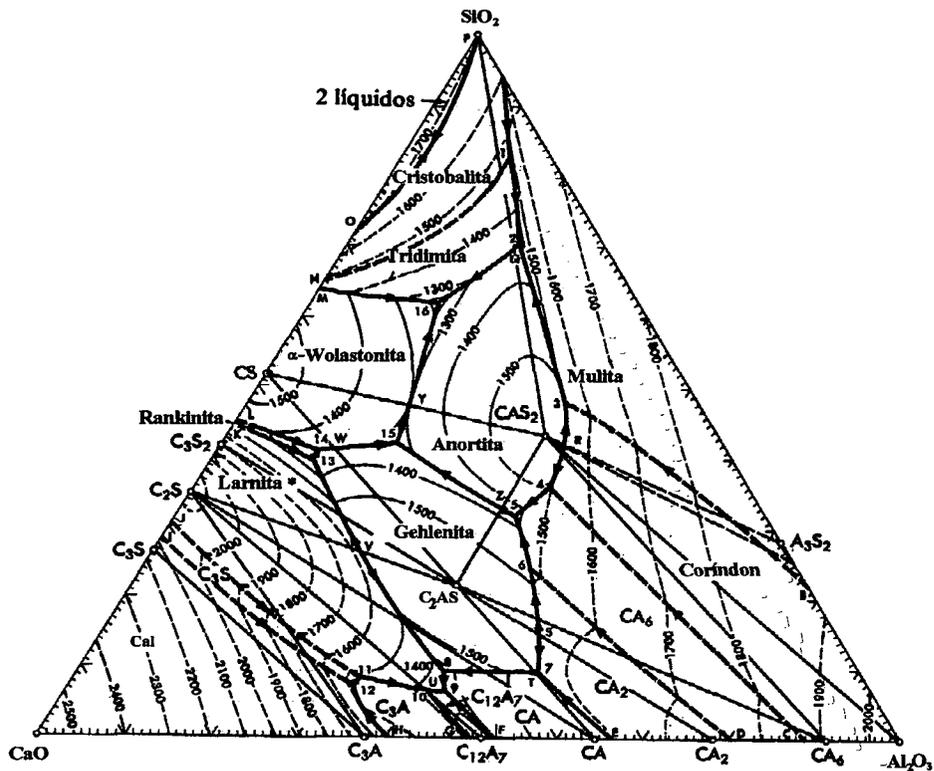


Figura 2.3 - Diagrama de equilíbrio $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, C = CaO, S = SiO_2 e A = Al_2O_3 [21].

assim, a retração linear da peça no resfriamento. A relação da porosidade (na forma de absorção d'água) e retração linear com a temperatura, na sinterização de corpos cerâmicos formados a partir de argila íltico-caulinítica, quartzo e contendo CaCO_3 , pode ser observada na Figura 2.4.

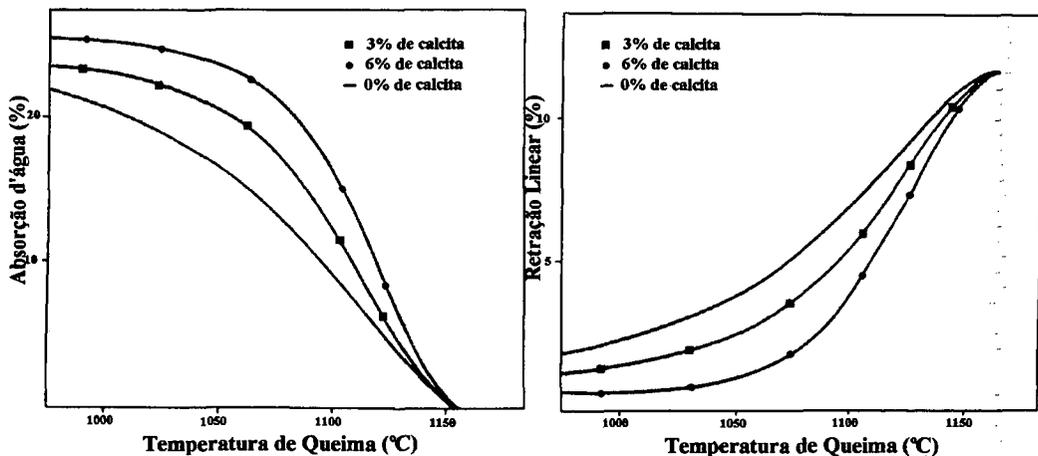


Figura 2.4 - Diagramas de absorção d'água e retração linear p/ teores de 0,3 e 6% de CaO [24].

Demonstra-se, nesta figura, que um aumento no teor de calcita produz um aumento na absorção d'água (devido a uma maior porosidade) e resulta, portanto, numa diminuição da retração linear.

2.4.2. Carbonato de Magnésio

Designado usualmente de magnesita, apresenta sistema cristalino romboédrico. Aquecido a temperaturas próximas a 600° C se decompõe, semelhante ao CaCO₃, segundo a reação:



Sua utilização na composição de materiais cerâmicos é mais freqüente na fabricação de tijolos refratários. Tanto o MgCO₃, como os demais carbonatos alcalinos terrosos exercem ação branqueadora nos produtos sinterizados [24]. O MgO resultante da decomposição do carbonato pode reagir com a sílica e a alumina provenientes da decomposição dos argilominerais, formando fases cristalinas conforme indicadas no diagrama de equilíbrio MgO-SiO₂-Al₂O₃ (Fig. 2.5).

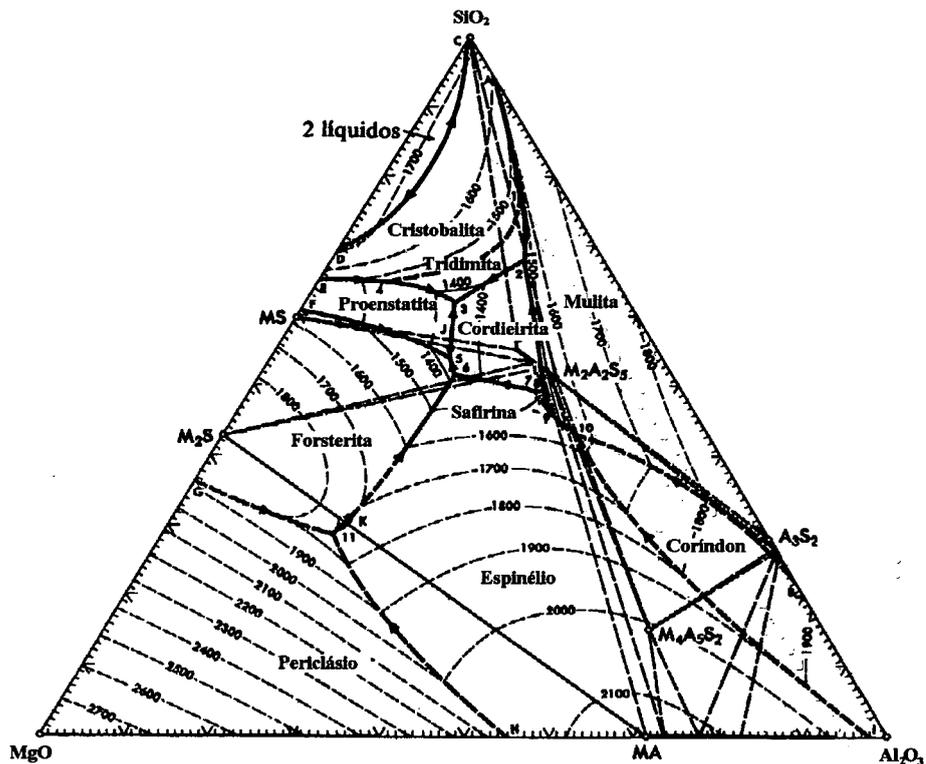


Figura 2.5 - Diagrama de equilíbrio MgO-SiO₂-Al₂O₃, M = MgO, S = SiO₂ e A = Al₂O₃ [21].

Usualmente, o MgO reage com os constituintes das argilas, quartzo e feldspato formando fase vítrea. Isto aumenta a resistência e diminui a porosidade, mas aumenta a retração linear [25]. Ou então, partículas maiores de óxido de magnésio podem permanecer sem reagir, na forma de periclásio. O óxido de magnésio possui certa estabilidade nas condições atmosféricas e não se hidrata tão facilmente como o óxido de cálcio [19].

2.4.3. Carbonato de Lítio

O carbonato de lítio, Li_2CO_3 , funde a 618°C [26]. Sua decomposição ocorre após a fusão, à temperatura de aproximadamente 730°C [22], segundo a reação:



O óxido de lítio é frequentemente utilizado nas formulações de esmaltes e vitrocerâmicas, onde reage com SiO_2 e Al_2O_3 formando aluminossilicatos de lítio (ex: eucryptita e β -espu domeno), que conferem uma baixa expansão térmica e uma alta resistência mecânica ao material [22]. O diagrama de equilíbrio $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 2.6) fornece uma indicação de possíveis fases formadas nas reações a altas temperaturas.

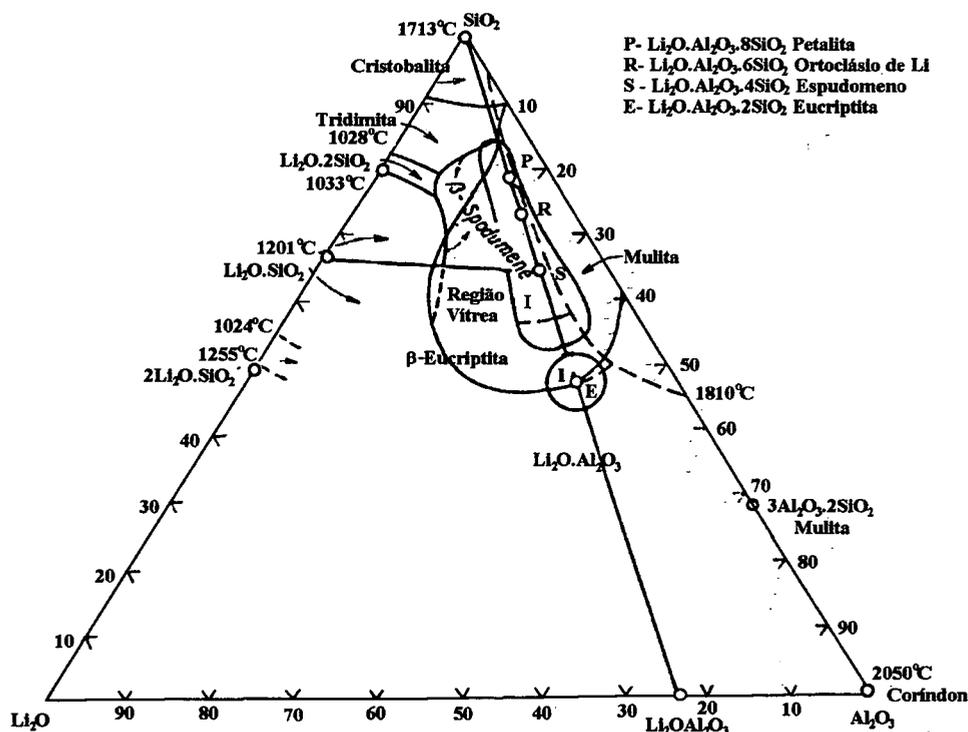


Figura 2.6 - Diagrama de equilíbrio $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ [22].

Pode, também, ser empregado como fundente [25]. Sua utilização na composição de suportes cerâmicos, entretanto, não é usual. Estudos demonstram que a utilização de carbonato de lítio na composição de corpos cerâmicos argilosos, favorece a formação de fases cristalinas a altas temperaturas, ao reagir com a sílica e a alumina provenientes da decomposição dos argilominerais [27].

2.5. ÁGUA e MATÉRIA ORGÂNICA

A matéria orgânica presente nas argilas sofre combustão, apresentando picos exotérmicos (nas curvas de DTA) em torno de 700°C. A água presente nos capilares dos argilominerais é eliminada em torno de 110°C, a água adsorvida na superfície externa é eliminada a 160°C e a água coordenada aos cátions, como íons OH, começa a ser eliminada acima de 200°C [18].

2.6. MICROESTRUTURA DE CORPOS CERÂMICOS

A composição da cerâmica de revestimento deve apresentar a plasticidade necessária à conformação, densificar e desenvolver resistência durante a sinterização. As matérias-primas devem ser adicionadas em proporções que favoreçam um conjunto de propriedades ótimas ao revestimento acabado, sob um custo economicamente viável.

As argilas utilizadas na fabricação de azulejos são fundamentalmente ílítico-cauliníticas (com predominância de uma ou outra estrutura), podendo existir pequenas proporções de outros minerais argilosos como: mica, clorita e outras impurezas normalmente associadas a estes minerais, como o quartzo, a calcita e feldspatos. As argilas ílíticas, por possuírem elevado teor de óxidos fundentes na sua estrutura, apresentam formação de fase líquida a temperaturas relativamente baixas. As caulínicas, por outro lado, possuem menor quantidade de óxidos fundentes e apresentam uma formação de fase líquida na sinterização, de forma mais gradual, permitindo uma densificação adequada das peças (Fig 2.7). Além disso, observa-se um maior teor da fase mulita em peças sinterizadas de constituição predominantemente caulínica. A mulita é uma fase cerâmica que confere uma boa resistência mecânica e química às peças sinterizadas [24].

Um comportamento típico de massas cerâmicas para azulejos pode ser observado no diagrama retração linear X absorção d'água da Figura 2.7. Observa-se a evolução da capacidade

de absorção d'água e a retração linear da peça com o aumento da temperatura de sinterização. A queda brusca da absorção d'água e, simultaneamente, um rápido aumento da retração linear após 1100°C, indicam a redução da porosidade da peça por formação de fase vítrea.

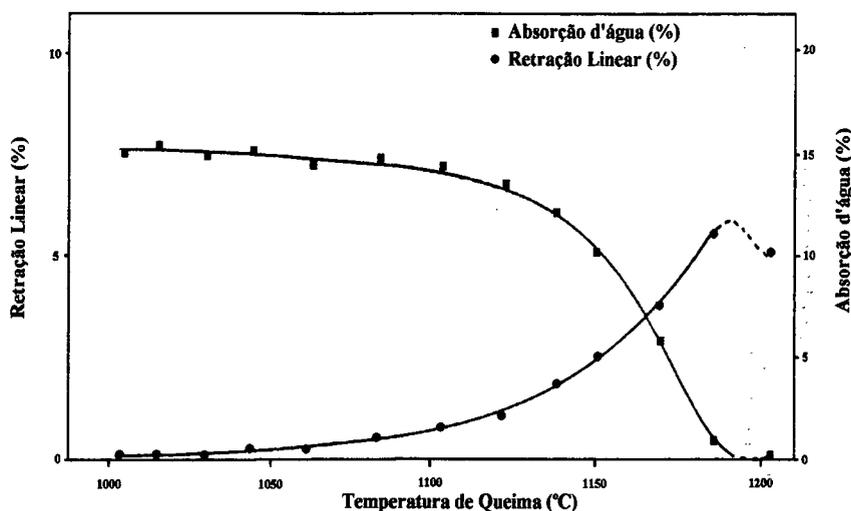


Figura 2.7 - Diagrama de gresificação de uma argila caulinitica para azulejos [24].

O quartzo influi muito pouco nas reações químicas que ocorrem na sinterização de azulejos. Estes produtos são sinterizados em temperaturas relativamente baixas (1000 - 1050°C), onde quase não há dissolução das partículas de quartzo. Para temperaturas em torno de 1200°C já ocorre alguma formação de fase líquida a partir do quartzo, reagindo com os demais constituintes da massa. A presença de quartzo residual (na forma cristalina) aumenta o coeficiente de dilatação dos produtos porosos, enquanto que, nos produtos vitrificados, a sílica amorfa diminui o coeficiente de dilatação térmica da peça. Isto ocorre porque o coeficiente de dilatação térmica da sílica cristalina é maior que o coeficiente de dilatação dos produtos argilosos sinterizados, enquanto que o coeficiente de dilatação térmica da sílica, como fase vítrea, é bem menor que o dos produtos argilosos. Altas quantidades de quartzo podem induzir o surgimento de rachaduras na peça, devido às tensões que se produzem na inversão do quartzo α para quartzo β . A elevada proporção de fases cristalinas, quartzo residual e a escassez de fases vítreas conferem aos revestimentos alta porosidade e um elevado coeficiente de dilatação térmica [24].

Azulejos, por apresentarem estrutura porosa, devem receber uma cobertura vítrea impermeável, que supre também as exigências estéticas e decorativas. Com a utilização da monoqueima torna-se necessário um controle dimensional acurado para evitar uma retração demasiada do suporte durante a sinterização, o que provocaria defeitos na superfície vidrada tradicional. A calcita é adicionada nas formulações para revestimentos porosos com a função de controlar a retração linear que ocorre na sinterização. Porém, apresenta a desvantagem de apresentar liberação do gás CO_2 em temperaturas próximas à maturação do esmalte, provocando o surgimento de bolhas na superfície vidrada e, portanto, comprometendo a estética da peça. Isto leva à necessidade da utilização de esmaltes de maior temperatura de maturação, de composição mais cara que os esmaltes comuns [28]. O carbonato de magnésio apresenta um interesse especial para uma substituição da calcita, uma vez que sua decomposição ocorre em temperaturas significativamente mais baixas, evitando assim, a ocorrência de defeitos na superfície vidrada .

Nos itens anteriores foi descrito o comportamento térmico de diversas matérias-primas cerâmicas, isoladamente. As transformações que ocorrem quando estes materiais são misturados e, portanto, suas partículas encontram-se em contato quando da sinterização, diferem significativamente do comportamento térmico do material puro. Estas transformações irão depender da composição, da granulometria e do ciclo térmico, e uma análise detalhada de um corpo cerâmico em particular deve ser acompanhada por técnicas de caracterização de microestrutura por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difratomia de Raios-X (DRX), além da técnica de Análise Térmica Diferencial (DTA).

Uma visão geral de reações térmicas em corpos cerâmicos é dada por Kingery [14], para um corpo constituído de feldspato potássico, quartzo e argila caulínica. Analisando-se as transformações que ocorrem com o aumento da temperatura em uma seção de grãos de feldspato e quartzo (granulometria relativamente grosseira) dispersos em matriz de argila (granulometria fina), os grãos de feldspato fundem a aproximadamente 1140°C , mas devido à alta viscosidade mantêm a forma até cerca de 1200°C . Em torno de 1250°C os grãos menores de feldspato ($<10\mu\text{m}$) desaparecem ao reagirem com a argila ao redor e os grãos maiores interagem com a argila, com a difusão dos álcalis para fora do feldspato, formando fase líquida, resultando numa microestrutura de cristais de mulita inseridos em uma matriz vítrea.

Os núcleos de mulita aparecem em torno de 1000°C, e crescem com o aumento da temperatura. Acima de 1400°C já se observam cristais prismáticos de mulita com cerca de 0,01 mm de comprimento. O quartzo permanece em sua forma sólida até temperaturas próximas a 1250°C, quando a fronteira dos grãos começa a se dissolver, aparecendo em pequenas partículas rodeadas por uma solução líquida, rica em sílica, que aumenta em quantidade com o aumento da temperatura. Em torno de 1350°C grãos menores que 20µm já foram dissolvidos completamente e acima de 1400°C pouco quartzo ainda resta e a cerâmica consiste quase que inteiramente de mulita e de fase vítrea.

Todas estas transformações e reações ocorrem numa taxa dependente do tempo, temperatura e tamanho de partícula, sendo a solubilização do quartzo o processo mais lento. Numa queima normal, os maiores grãos de quartzo, normalmente, não são afetados e em algumas composições ocorre a transformação do quartzo em cristobalita, a altas temperaturas. A adição de álcalis (K_2O , Na_2O) e a difusão daqueles presentes no feldspato atuam no sentido de favorecer a formação de fase líquida em temperaturas mais baixas. Em argilas comerciais que contém impurezas como mica, dolomita e até materiais ferruginosos, a estrutura resultante consiste, normalmente, de grandes grãos de constituintes secundários envoltos em uma matriz de grãos finos de mulita e fase vítrea.

Materiais sinterizados sem a formação de fase líquida apresentam alta porosidade, o que leva a propriedades insatisfatórias como alta absorção de água e baixa resistência. Materiais queimados em temperaturas muito altas ou com excesso de adição de álcalis apresentam muita fase vítrea o que aumenta a incidência de falhas do produto sobre tensão mecânica e térmica e ainda, apresentam baixa adesão ao morteiro (superfície de assentamento de concreto).

3. EXPANSÃO POR UMIDADE

3.1. DEFINIÇÃO

A expansão por umidade é a mudança de tamanho que a maioria das peças cerâmicas sofre quando submetidas à água ou a uma atmosfera contendo vapor d'água. Este fenômeno se deve à adsorção da umidade pelas fases constituintes do produto sinterizado. A expansão por umidade está relacionada tanto com a composição, quanto com a estrutura física do corpo cerâmico [9], [25]. Em termos quantitativos é expressa como $\Delta l/L$, onde Δl é a medida da variação do comprimento resultante da expansão e L é o comprimento inicial da peça, anterior à expansão [29].

3.2. MECANISMOS

Em 1955, Smith [30] apresentou um estudo no qual descreve a expansão por umidade, através da identificação das causas e dos mecanismos pelos quais a expansão ocorre. Este trabalho constituiu-se no principal fundamento utilizado no estudo da expansão por umidade, encontrando aceitação ainda atualmente.

A teoria proposta por Smith aponta a energia superficial dos sólidos como a força motriz do processo de expansão por umidade. Os átomos que se encontram na superfície do corpo sólido situam-se em um nível de energia mais elevado que os átomos que se encontram no interior, pois estes últimos estão completamente ligados a seus átomos vizinhos. Já os átomos de superfície, por se encontrarem em região de descontinuidade, não conseguem completar suas ligações com os átomos vizinhos insuficientes e, portanto, buscam reduzir a sua energia, interagindo com os átomos do meio no qual o corpo sólido se encontra. A energia superficial é a energia que resulta desta interação dos átomos da superfície do sólido com o meio, relativamente à energia dos átomos do interior do corpo sólido.

Como a energia superficial (γ) é expressa em termos de energia por unidade de área, a energia da superfície (E_s) de um sólido é dada por:

$$E_s = \gamma \cdot \text{área da superfície} \quad (3.1)$$

Procurando reduzir o nível de energia (tornando assim, o corpo sólido mais estável), os átomos da superfície tendem a exercer uma compressão sobre os átomos no interior, de modo a diminuir a área superficial e conseqüentemente a energia (E_s), de acordo com a equação (1). Essa compressão exercida pelos átomos de superfície é denominada tensão superficial do sólido [6].

Se uma molécula de água é atraída mais fortemente pela superfície de um sólido, do que por outras moléculas de água, ela será adsorvida naquela superfície. A água, sendo adsorvida na superfície do sólido, diminui a energia superficial deste sólido e conseqüentemente sua tensão superficial (pois os átomos de superfície já tem a sua energia superficial reduzida e não necessitam diminuir a área para alcançar um estado energético mais baixo para a partícula sólida) reduzindo, portanto, a compressão existente permitindo, assim, ao sólido expandir [30].

Como conseqüência, quanto maior a redução de energia superficial do sólido, mantendo-se outros fatores constantes, maior a expansão por umidade ocorrida. Isto nos leva à indicação de que fases sólidas com maior energia superficial, e, portanto, com propensão a uma maior redução desta energia, tenderão a apresentar maior expansão por umidade. Conjuntamente, outros fatores afetam o processo de expansão por umidade, a saber [30], [31]:

- módulo de elasticidade (E), relacionado com a rigidez do sólido à deformação por absorção de água. O módulo de elasticidade é uma medida da tensão (σ) necessária para produzir uma deformação unitária (ϵ), sendo $E = \sigma/\epsilon$ [21]. Portanto, quanto maior o módulo de elasticidade (E) do material, menor a deformação que ocorrerá por expansão por umidade.

- superfície específica, que é a área superficial por unidade de massa ou volume de material, relacionada com a redução de energia superficial por unidade de volume, isto é, quanto maior a superfície específica do sólido, maior a redução de energia superficial por unidade de volume e, conseqüentemente, maior a expansão por umidade.

Os mecanismos pelos quais a umidade é adsorvida podem ser físicos ou químicos. Na adsorção física, o gás (nesse caso, vapor d'água) é adsorvido na superfície do sólido através de interações por forças de Van der Waals. Usualmente, a adsorção física não altera a estrutura do sólido, é rápida e reversível. Pode ser removida por uma queda de pressão ou, aumento da temperatura.

A quimissorção, ou adsorção química, pode ser definida como o resultado de ligações químicas entre a superfície do sólido e um gás ou líquido, onde a composição e a estrutura da

superfície são alteradas. Átomos ou íons adsorvidos podem alterar a tensão superficial de alguns planos cristalinos do sólido. Acredita-se que a adsorção química provê uma monocamada molecular [32]. A quimissorção de vapor d'água em corpos cerâmicos se faz possível pela saturação das valências livres existentes na área superficial do sólido. Quantidades adicionais de água, além da saturação destas valências livres, podem ser adsorvidas fisicamente, ancoradas por forças de Van der Waals [9]. Através de estudo relacionando pressão de adsorção com espessura da camada de água adsorvida, em superfície de sílica gel, Smith [30] obteve a indicação de que as forças que ligam a primeira camada de água são de natureza diferente daquelas que atuam nas camadas sucessivas. Esta indicação confirmaria a hipótese de que a primeira camada de água nestas superfícies está adsorvida quimicamente e as camadas subsequentes estão adsorvidas fisicamente.

3.3. INFLUÊNCIA DAS FASES, DA COMPOSIÇÃO E DA TEMPERATURA DE QUEIMA

3.3.1. Fases cerâmicas

As fases presentes nos materiais cerâmicos podem ser classificadas em amorfas, vítreas e cristalinas [30]. Estas podem ser entendidas com relação à ordenação dos átomos em sua estrutura.

As cristalinas possuem um arranjo ordenado de átomos, conforme uma geometria repetida ao longo da estrutura [21]. Embora apresentem alta energia superficial, possuem baixa superfície específica e não contribuem, significativamente, para o processo de expansão por umidade [30].

Os constituintes amorfos não apresentam cristalinidade, isto é, seus átomos não estão arranjados segundo uma estrutura ordenada e repetitiva [21]. Os silicatos amorfos possuem elevadas energia superficial e superfície específica e a saturação das valências insatisfeitas nas superfícies expostas proporciona uma adsorção de água muito maior nestes constituintes do que nos cristalinos. A água é atraída por valências livres do tipo $-Si^+$ e $-Si-O^-$ existentes nas regiões de descontinuidade, ou seja, nas áreas superficiais do sólido, às quais acaba se ligando, formando grupos $Si-O-H$ e $Si-O-H_3O$. Após a saturação das valências livres, maior quantidade de água poderá ser adsorvida, agora através das forças de Van der Waals, com uma redução adicional da energia superficial [30].

As fases vítreas são um produto da fusão de sólidos inorgânicos que, ao ser resfriado até uma condição rígida, não conseguiu se cristalizar [33]. Possuem superfície específica e energia superficial bem menores que os amorfos mas, submetidas a ação da água, sofrem um processo de lixiviação da superfície (troca de íons alcalinos do vidro e íons hidrogênio da água) que produz uma superfície com estrutura semelhante à da sílica amorfa. Esta proporciona, ainda, a abertura de poros (inicialmente fechados) aumentando a superfície interna e, portanto, a expansão por umidade [30], [31].

3.3.2. Efeitos da composição e da temperatura de queima

Durante a queima os argilominerais presentes nas massas cerâmicas perdem os íons oxidrila (radicais OH) de sua constituição e têm sua estrutura cristalina destruída. Prosseguindo a queima, os constituintes amorfos originados formarão, com o aumento da temperatura, compostos cristalinos estáveis, que pouco contribuem para a expansão por umidade. Porém, baixas temperaturas de sinterização, ou ciclos de sinterização muito curtos, podem favorecer a permanência de alguns argilominerais na sua forma amorfa. Nesse caso, estes amorfos podem se reidratar por adsorção de vapor d'água [13]. Os silicatos amorfos apresentam grande quantidade de valências livres em sua superfície, portanto, grande quantidade de água pode ser quimissorvida pela saturação de ligações incompletas de silício ou oxigênio, promovendo a reidratação destes minerais e, conseqüentemente, a expansão da peça [9]. De forma geral, altas temperaturas de sinterização favorecem uma maior formação de fases cristalinas e as fases vítreas de alta temperatura são de composição mais resistente [27], sendo menos suscetíveis à lixiviação. Devido a isto, corpos cerâmicos sinterizados a temperaturas mais altas tendem a apresentar menor expansão por umidade.

Segundo Bresciani e Spinelli [34] um fator agravante da presença residual de argilominerais na sua forma amorfa é a possibilidade de existir CaO livre (proveniente da decomposição do CaCO_3) na composição da peça. Este óxido reage com a metacaulinita (produto da desidroxilação do argilomineral caulinita) formando a gehlenita (fórmula estrutural: $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), a qual, em contato com a umidade do ar, hidrata na proporção de oito moléculas de água para uma de gehlenita, contribuindo para uma maior expansão por umidade.

Ao analisarem os efeitos da presença de CaO e MgO, provenientes da decomposição de carbonatos de cálcio e magnésio em corpos argilosos, Vicenzini e Fiori [35] sugerem que estes

atuam no sentido de aumentar a expansão, quando estes óxidos reagem com água formando hidróxidos. Estudos mais recentes apontam que estes óxidos, durante a sinterização, reagem com as fases amorfas levando à formação de fases mais estáveis frente à umidade [6]. A influência, positiva ou negativa, destes minerais na expansão por umidade irá depender da composição restante da peça, da temperatura e do ciclo de sinterização.

Young e Brownell [27] estudaram os efeitos composicionais sobre a expansão por umidade em corpos argilosos, verificando a relação entre as razões de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ e $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ com os valores obtidos para a expansão por umidade destes corpos. Seus resultados demonstraram que:

- quanto maior a razão $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$, maior a expansão por umidade (Figura 3.1a). A presença de álcalis favorece a formação de fases vítreas por funcionarem como fundentes, permitindo a fusão da sílica e, portanto, a formação de fase vítrea a temperaturas mais baixas;

- quanto maior a razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, menor a expansão por umidade (Figura 3.1b). A adição de quartzo finamente dividido tende a alterar a estrutura de poros do material, permitindo que a umidade possa penetrar em um corpo contendo quartzo mais facilmente do que em um corpo inteiramente argiloso. À medida que os minerais amorfos são transformados em produtos

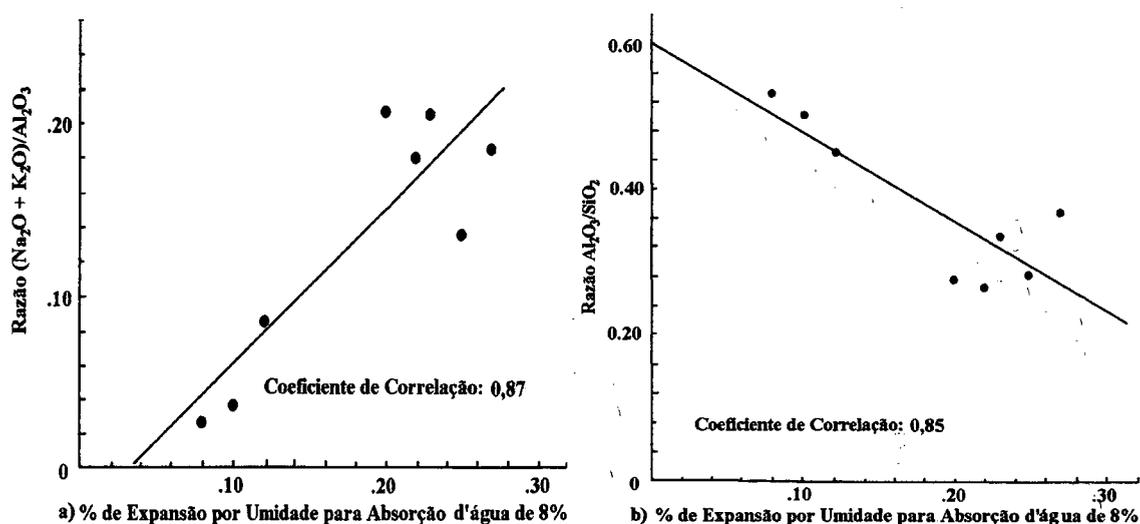


Figura 3.1 - Efeito (a) da razão $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ e (b) da razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ na expansão por umidade de corpos argilosos [27].

cristalinos, como a mulita, ocorre liberação de sílica e os produtos da transformação possuem uma razão maior de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. É de se esperar, portanto, que uma composição inicial com

maior relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ deslocará o equilíbrio na direção de favorecer a formação destes produtos cristalinos, reduzindo a expansão por umidade das peças sinterizadas.

O efeito da temperatura de sinterização na expansão por umidade de corpos caulíníticos com adição de álcalis pode ser observado na Figura 3.2. Analisando-se as curvas apresentadas, observa-se que a expansão tende a ser menor em peças sinterizadas a temperaturas maiores. Entretanto, as curvas não se apresentam constantemente decrescentes. Na Figura 3.2 nota-se nas curvas de expansão por umidade uma elevação para temperaturas entre 1000 e 1050°C que, segundo os autores [27], é devido à formação de fase vítrea próxima a estas temperaturas. Esta hipótese é suportada pelo fato de uma maior adição de álcalis, constituintes fundentes, acentuar o aumento da expansão por umidade naquele intervalo de temperatura. Pode ser observado, ainda, maiores valores da expansão por umidade em corpos com um maior teor de álcalis.

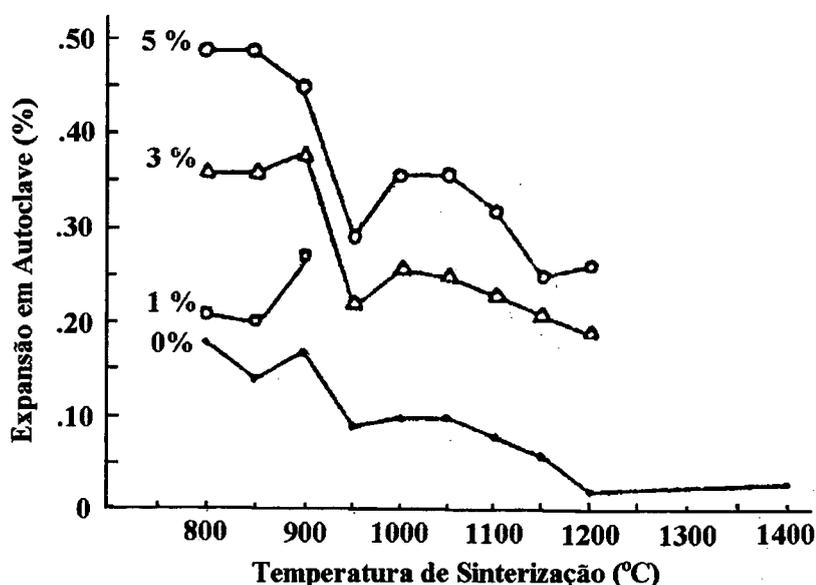


Figura 3.2 - Efeito da temperatura de sinterização na expansão por umidade de corpos caulíníticos com adições de álcalis [27].

Ainda observando os efeitos composicionais, Young e Brownell [27] verificaram a influência da adição de carbonatos na expansão de corpos constituídos de caulim e quartzo. A adição dos carbonatos de potássio e sódio produziram aumento na expansão, já a adição de carbonato de lítio tendeu a diminuí-la. Os autores justificam este comportamento afirmando que os aluminossilicatos de potássio e sódio cristalizam com muita dificuldade e tendem a permanecer como vítreos na solidificação. O lítio favorece a formação da fase cristalina

eucryptita, além de atuar favoravelmente sobre a transformação da metacaulinita em mulita. Em seu estudo, Verduch [31] conclui que tanto o lítio, como os elementos alcalino terrosos tendem a produzir novos compostos cristalinos e atuam no sentido de diminuir a expansão por umidade.

De modo geral, uma peça de constituição mais cristalina e com menos fases amorfas e vítreas, irá apresentar menor expansão por umidade que uma peça, de mesma porosidade, rica em fases vítreas de formação à baixa temperatura ou amorfas.

3.4. REVERSIBILIDADE

É possível reverter a expansão por umidade ocorrida em revestimentos cerâmicos pela eliminação da água adsorvida, através de um reaquecimento da peça [36]. Ao aquecer-se uma peça expandida, a água adsorvida é liberada quando sua pressão de vapor atinge um valor que está relacionado com a energia de adsorção. A temperatura na qual este reaquecimento deveria ser feito mostra ser objeto de muita polêmica. Enquanto alguns autores [37], [38] apontam temperaturas próximas a 900°C como necessárias para que a peça retorne às suas dimensões originais, outros indicam temperaturas por volta de 500°C para eliminar a expansão por umidade, sem introduzir novas fontes de erro [29], [36], [39]. Segundo Smith [30], em superfícies de silicato fraturadas, a água adsorvida fisicamente (das camadas mais externas) é eliminada em torno de 485, enquanto que a água adsorvida quimicamente não pode ser eliminada abaixo de 705°C.

De fato, ao se reaquecer a peça acima de 573°C, além de se eliminar a expansão por umidade, se adicionam alterações dimensionais devidas à inversão do quartzo α para quartzo β , a qual ocorre nesta temperatura [18]. Portanto, medidas realizadas em peças reaquecidas acima destas temperaturas não podem ser indicadoras da real expansão por umidade eliminada.

Outra questão que se apresenta é o fato da impossibilidade da total reversão da expansão por umidade ocorrida. Segundo Bowman [10], a expansão irreversível medida em tijolos e revestimentos é devido a uma combinação de diversos componentes possíveis, incluindo: expansão por umidade, alívio de tensões térmicas e cargas externas aplicadas. Além disso, a presença de certos minerais pode introduzir sua própria expansão característica, isto é, devido ao inchamento das partículas quando submetidas à umidade, o material pode sofrer microtrincamento com conseqüente destruição de sua elasticidade e habilidade de recuperar suas dimensões originais no reaquecimento. A presença destes minerais, que expandem o suficiente

para causar microtrincamento, irá impedir a detecção da real expansão por umidade através de testes de reaquecimento [36].

3.5. MÉTODOS DE ACELERAÇÃO E MEDIÇÃO

Visto que a reversibilidade não apresenta confiabilidade, em termos de medida da expansão por umidade, torna-se necessário induzir a expansão em corpos cerâmicos, de modo a obter-se medidas da variação de tamanho das peças quando sujeitas a um tratamento de expansão por umidade. A expansão por umidade de revestimentos cerâmicos, como ocorre em condições ambientais, é um processo extremamente lento e se faz necessária uma aceleração do processo para estudos em laboratório. Esta aceleração se traduz na indução da expansão por umidade de revestimentos cerâmicos em condições muito mais severas do que as ambientais normalmente encontradas. Pode-se dizer que a adsorção de vapor d'água por um sólido é afetada pela temperatura, pressão e natureza do sólido [27]. Ao se aumentar a temperatura ou a pressão (podendo também ser entendida como concentração) do vapor d'água em contato com a peça, certamente será aumentada a velocidade com que a água é adsorvida por esta.

Um dos métodos utilizados na indução da expansão por umidade é a panela de fervura. Neste, as peças são imersas em água fervente por um tempo determinado, suficiente para que haja uma expansão detectável nas peças. A norma EN 155 [39] e sua equivalente norma ISO 10545-10 [29] estabelecem um período de 24 h em que as peças devem permanecer imersas, após o qual são retiradas da panela de fervura e deixadas resfriar em temperatura ambiente por uma hora, quando é feita a primeira medida. Uma segunda medida é feita após três horas.

Outro método de aceleração consiste em submeter as peças a um tratamento em autoclave, onde elas permanecem em contato com vapor d'água saturado. A ASTM C370 [40] propõe que este ensaio seja realizado a uma pressão de vapor saturado de 10,5 kg/cm² (1,03 MPa) durante um período de 5h.

Testes demonstraram que os valores obtidos para a expansão em autoclave superam em muito aos obtidos em panela de fervura e ambos superam os valores obtidos para a expansão em condições normais de serviço dos revestimentos cerâmicos [9], [27]. Uma comparação entre a expansão por umidade obtida por tratamento em autoclave e em condições atmosféricas pode ser observado na Figura 3.3.

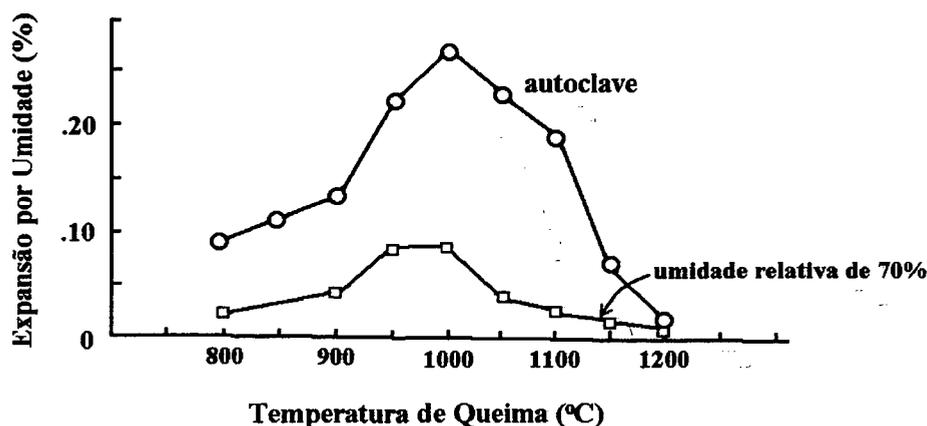


Figura 3.3 - Comparação entre a expansão por umidade em autoclave (3h, 295 lb/cm² (2,03 MPa) em vapor saturado a 213°C) e a expansão atmosférica (4 meses de exposição) de materiais argilosos [27].

Valores bem distantes da expansão por umidade, entre as duas condições, são observados para temperaturas de sinterização próximas a 1000°C e valores bem próximos ocorrem para a temperatura de sinterização de 1200°C. Isto indica que uma correlação entre os valores de expansão por umidade obtidos nas condições de tratamento em autoclave e nas condições atmosféricas, se houver, deverá levar em conta a temperatura de sinterização, bem como, todas as implicações microestruturais e constitucionais que ela afeta no material a ser ensaiado.

Dados obtidos para o tratamento de peças cerâmicas porosas em autoclave [9], demonstram que:

- aumentando-se a pressão de vapor, aumenta a expansão por umidade;
- aumentando-se o tempo de tratamento em autoclave, aumenta a expansão por umidade;
- efetuando-se o tratamento em autoclave em ciclo único ou em vários ciclos, desde que o tempo total seja o mesmo, a expansão por umidade é a mesma.

Curvas características da expansão por umidade em relação ao tempo de tratamento em autoclave, para diferentes temperaturas de sinterização, estão demonstradas na Figura 3.4.

Podem ser observadas, nestas curvas, três regiões características:

- uma região inicial de rápido aumento da expansão;
- uma zona de transição;

- uma zona final de crescimento lento e constante.

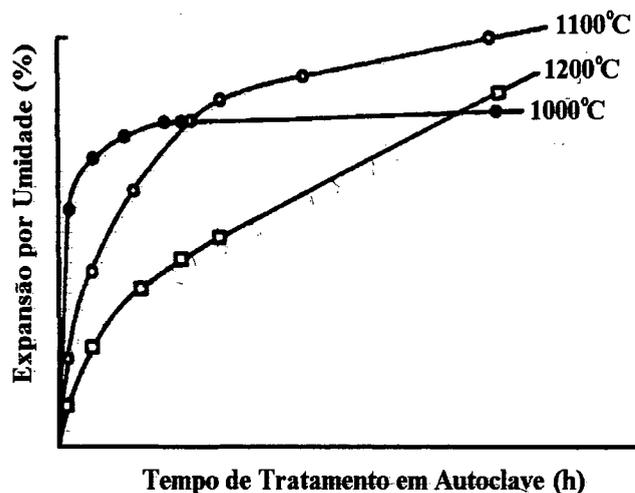


Figura 3.4 - Expansão por umidade em função de tempo de tratamento após a queima em três temperaturas [30].

A maior velocidade de aumento da expansão, que se observa nas primeiras horas de tratamento, deve-se, provavelmente, à saturação de superfícies expostas, prontamente disponíveis pelas fases amorfas. A saturação de valências livres e a subsequente adsorção física são consideradas responsáveis pelo comportamento inicial da curva, bem como pela região de transição. A curva, em sua fase final, apresenta leve inclinação, mas não parece tender a um equilíbrio, com a expansão crescendo de maneira constante. As fases vítreas sofrem modificações significativas no seu comportamento frente à umidade, durante o tratamento, havendo troca de íons e abertura de poros, como visto no item 3.3.1. Devido a estas alterações, supõe-se que estes componentes sejam os responsáveis pelo comportamento final do processo de expansão em métodos de aceleração [31]. Esta teoria concorda com experimentos de Smith [30], que relacionam a inclinação da curva, na região final, à quantidade de fase vítrea presente nas peças sinterizadas. Smith sugere que superfícies vítreas, cujos íons modificadores de rede são substituídos por íons Pb^{+2} , apresentam uma maior resistência ao ataque da água. Em seus experimentos, observou que peças tratadas com acetato de chumbo apresentaram uma menor expansão por umidade que as peças não tratadas, concluindo que a fase vítrea mais resistente à água influenciou na redução da expansão por umidade. Curvas de expansão por umidade em peças sinterizadas a 1000, 1100 e 1200°C (Figura 3.4) demonstram uma maior inclinação, na região final, para a temperatura de 1200°C e inclinação zero para a temperatura de 1000°C. Para

maiores temperaturas de sinterização, maior quantidade de fase vítrea é formada e uma maior inclinação na região final da curva é observada. Isto confirma a teoria da contribuição da fase vítrea na zona final da curva de expansão por umidade.

Como meio de prever a expansão que irá ocorrer na peça a longo prazo, quando em serviço, ambos os métodos, panela de fervura e autoclave, apresentam desvantagens por seus resultados não apresentarem correlação aparente com as medidas de expansão obtidas em condições ambientais. Aumentando-se a temperatura e a pressão, não apenas se acelera os mecanismos de expansão que operam em condições normais mas, também, condições severas podem induzir outros mecanismos que não se produziriam ou seriam muito lentos a baixas temperatura e pressão. Reações que, normalmente, não ocorreriam, ou seriam demasiadamente lentas, podem ocorrer, se as condições de temperatura e pressão fornecerem a energia de ativação necessária ao processo. Além disso, vários fatores que influenciam o processo de expansão por umidade, na realidade, não podem ser completamente levados em conta nos ensaios de laboratório como, por exemplo, a inconstância da umidade relativa e temperatura do ambiente, impossibilitando a obtenção de valores exatos para a correlação com as condições de ensaio.

Há também que se considerar a expansão ocorrida nas peças antes de serem ensaiadas, já que é sabido que elas começam a expandir já no resfriamento, no interior do forno [10]. A norma ISO 10545-10 indica que as peças devem ser reaquecidas a uma temperatura de aproximadamente 550°C, mantidas nesta temperatura por 2h e resfriadas em um dessecador, antes de serem ensaiadas na panela de fervura, a fim de eliminar a expansão por umidade que porventura tenha ocorrido até o momento do ensaio.

Na utilização de qualquer dos métodos deve-se definir precisamente os parâmetros dos mesmos, de modo a evitar discrepâncias entre os resultados obtidos de um mesmo ensaio, realizados várias vezes. Estes parâmetros são [25]:

- as condições para a realização da primeira medida da peça, se recém-retirada do forno ou se reaquecida;
- o período de exposição ao vapor, no caso do tratamento em autoclave, ou o período de imersão na água fervente, considerando o tempo necessário para alcançar a pressão e temperatura desejadas;

- o tempo entre o final do tratamento e a tomada de medida da peça, já que a peça continua a expandir após o ensaio;

- a resolução dos instrumentos de medida (deve ser, no mínimo, um centésimo de mm).

4. METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. METODOLOGIA ADOTADA

Este trabalho visou analisar os efeitos da composição sobre a expansão por umidade de corpos cerâmicos porosos para revestimento. Assim, tomou-se como referência a composição utilizada para fabricação de azulejos pelo processo de monoqueima.

As matérias-primas foram selecionadas procurando representar a constituição básica de corpos cerâmicos para revestimentos de monoqueima, mas sem introduzir outros comportamentos com a presença de impurezas ou excesso de aditivos. Portanto, foram utilizados na constituição dos corpos de prova as matérias-primas caulim e quartzo de alta pureza e os aditivos foram carbonatos de cálcio, de magnésio e de lítio, adicionados separadamente segundo a proporção indicada no item 4.2.1. No mesmo item estão apresentadas as análises químicas das matérias-primas puras.

O carbonato de cálcio foi selecionado por ser normalmente utilizado em composições de cerâmica de revestimento, com a função de reduzir a retração das peças durante a queima, e desejava-se conhecer o efeito desta adição na expansão por umidade. Com relação ao carbonato de magnésio, por ser da mesma família do cálcio (na tabela periódica), pretendeu-se verificar semelhanças com o comportamento observado em corpos com adição de carbonato de cálcio. O carbonato de Lítio foi selecionado por ser indicado, na bibliografia, como possível redutor da expansão por umidade em peças cerâmicas.

A preparação dos corpos de prova seguiu o procedimento usual de processamento cerâmico: moagem a úmido, secagem, britagem, adição de umidade (para a conformação), compactação, nova secagem e queima. A queima foi realizada em um forno contínuo a rolos, em um ciclo de 60 min (entre entrada e saída da peça). Definiu-se três temperaturas máximas de sinterização, de modo a avaliar-se o efeito da temperatura de sinterização na expansão por umidade das peças. Utilizou-se um ciclo curto e altas temperaturas de sinterização, por serem os parâmetros usuais na fabricação de monoporosas. Os corpos de prova, entretanto, são mais refratários que as formulações comerciais. Nestas últimas são adicionados constituintes fundentes, que aceleram a formação de fase líquida e permitem a sinterização do produto a temperaturas menores.

O tamanho e o número de corpos de prova foi determinado com base na recomendação da norma ISO 10545-10 [29] para realização de ensaios de expansão por umidade em peças cerâmicas de revestimento. Esta norma recomenda uma amostragem de cinco peças, cujas dimensões mínimas consistem em um comprimento de 100mm e largura de 35 mm. A matriz da prensa utilizada, na compactação dos corpos de prova, correspondia a dimensões de 126mm de comprimento por 50mm de largura, portanto, dentro das especificações, mesmo após a retração de queima, como pode ser comprovado no item 5.2.1. A retração de queima foi medida, com a função de auxiliar na caracterização do comportamento térmico dos corpos de prova.

Apesar da norma ISO 10545-10 especificar o método da panela de fervura para a aceleração da expansão por umidade, este foi substituído pelo método de autoclave, segundo condições de tratamento especificadas na norma de ensaio de gretamento, ISO 10545-11. Foi procedido deste modo, por considerar-se que valores de expansão maiores, como os obtidos em autoclave, evidenciariam melhor os diferentes efeitos de cada composição e da temperatura de sinterização sobre a expansão por umidade.

A requeima, entretanto, foi realizada conforme condições de aquecimento previstas na norma ISO 10545-10. O fato de que os corpos de prova não foram ensaiados, assim que retirados do forno, tornou necessário eliminar, através da requeima, alguma expansão que teria ocorrido até o início do tratamento em autoclave.

As medidas de comprimento, antes e após o tratamento dos corpos de prova em autoclave, foram realizados em um aparelho de análise dimensional para placas cerâmicas, denominado dataplucômetro, cuja resolução de medida é de 0,01 mm, portanto, dentro das especificações da norma ISO 10545-10.

Foram realizados testes de flexão e absorção d'água, em corpos de prova não expandidos em autoclave, com o objetivo de caracterizar a resistência mecânica e absorção d'água das formulações que não foram adicionadas de carbonatos e das que continham 15% de adição de carbonatos. Estes testes foram realizados, basicamente, conforme especificações contidas na norma ISO 10545, partes 3, (absorção d'água) e parte 4 (resistência à flexão). A norma ISO 10545-4 recomenda uma amostragem de 5 peças para um tamanho maior de placa, mas o ensaio de resistência à flexão, neste trabalho, foi realizado em amostras de 5 peças para um tamanho menor de placa (dimensões do corpo de prova), por ser um ensaio com finalidade complementar a caracterização do material e, portanto, não necessitar uma análise estatística mais criteriosa.

Para a caracterização mineralógica das matérias-primas e composições foram utilizadas as técnicas de Análise Térmica Diferencial (DTA), de modo a avaliar transformações térmicas das formulações utilizadas e Difractometria de Raios-X (DRX), para identificar as fases presentes no material antes e após a sinterização a três temperaturas. O objetivo desta caracterização foi o de identificar a formação de fases na sinterização. Observações em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), acoplado a uma sonda para análise química (EDX), foram realizadas visando melhor caracterizar a microestrutura dos corpos de prova sinterizados.

4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1. Preparação dos corpos de prova:

Foram preparadas oito formulações diferentes de massa, utilizando-se as seguintes matérias-primas: caulim (13% umidade), quartzo (0,5% umidade, malha 37 μm), calcário calcítico (seco, malha 74 μm), magnesita (seca, malha 74 μm), carbonato de lítio (seco, malha 74 μm). A análise química destes materiais é apresentada na tabela 4.1, o carbonato de lítio

Tabela 4.1 - Análise química das matérias-primas, via-úmida.

componentes	caulim (%)	magnesita (%)	calcário calcítico (%)	quartzo (%)
SiO ₂	50,1	-	3,9	94,68
Al ₂ O ₃	34,6	0,2	2,2	2,77
TiO ₂	0,1	-	-	-
Fe ₂ O ₃	0,3	0,3	0,6	0,14
CaO	-	0,3	48,0	0,31
MgO	0,2	48,5	3,5	0,12
Na ₂ O	-	0,2	0,4	0,15
K ₂ O	2,2	<0,1	0,3	0,21
PF	12,0	51,2	41,1	1,04
TOTAL	99,5	100,8	100,0	99,42

somente foi analisado com base na sua constituição mineralógica (Figura 4.1), e não apresentou nenhuma fase cristalina relacionada à presença de impurezas.

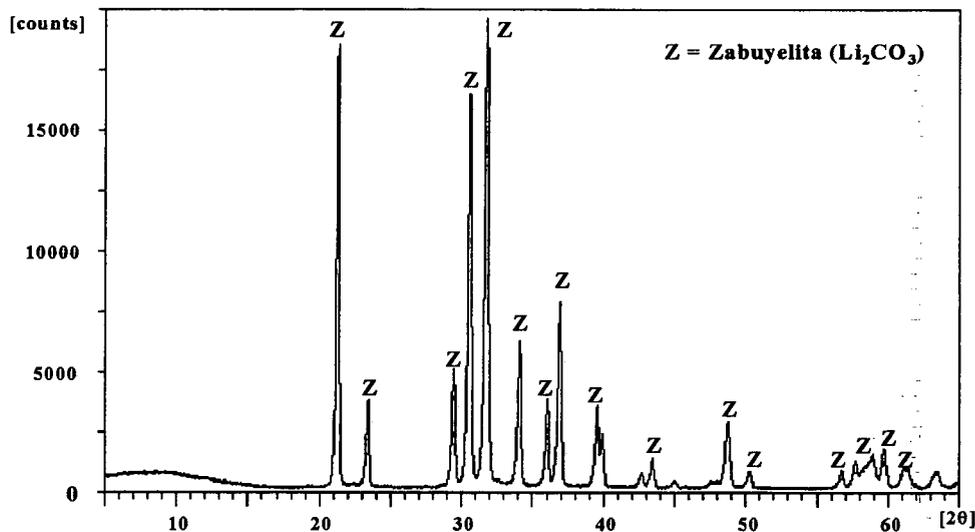


Figura 4.1 - Análise mineralógica do carbonato de lítio.

As formulações foram compostas da seguinte maneira, descontando-se a umidade presente nas matérias primas (massa seca):

- formulação A: 90% caulim, 10% quartzo
- formulação B: 85% caulim, 10% quartzo, 5% calc. calcítico
- formulação C: 80% caulim, 10% quartzo, 10% calc. calcítico
- formulação D: 75% caulim, 10% quartzo, 15% calc. calcítico
- formulação E: 85% caulim, 10% quartzo, 5% magnesita
- formulação F: 80% caulim, 10% quartzo, 10% magnesita
- formulação G: 75% caulim, 10% quartzo, 15% magnesita
- formulação H: 75% caulim, 10% quartzo, 15% carbonato de lítio*

Após as matérias primas serem adicionadas na proporção de cada formulação, numa quantidade de quatro quilos de massa seca (exceto para a formulação I, onde foram preparados

somente 3 kg), estas foram levadas à moagem, em moinho de bolas, com 65% de água, por um período de 2 min, somente para efetuar-se a mistura e a homogeneização. As massas após moagem apresentaram um resíduo médio de 0,34% em malha 44 μm .

A barbotina (suspensão de argila em água) era levada, então, para secar em estufa, a uma temperatura aproximada de 130°C, por um período de 42 horas.

Após secas, as massas foram reduzidas com martelo e então britadas. De cada formulação separou-se 3 kg** , aos quais foram adicionados 7% de umidade e passados em malha 9 Tyler para desagregação.

Foram compactados em uma prensa hidráulica 33 corpos de prova (dimensões: 55mm x 126mm, peso aproximado: 70g) de cada formulação, sob uma carga de 250 kgf/cm² (24,5 MPa).

Após a prensagem, as peças foram levadas à estufa, onde permaneceram por aproximadamente 12 horas, sendo retiradas após a pesagem não apresentar mais variação (teste de massa constante). Pela perda de massa ocorrida, constatou-se uma umidade média de 5,9% nos corpos de prova, anterior à secagem.

Tomou-se, então, as medidas de comprimento dos corpos de prova secos, utilizando-se um paquímetro (erro: $\pm 0,05$ mm). Os corpos de prova foram levados novamente à estufa, onde permaneceram até o momento da queima.

Na sinterização foi utilizado um forno a rolos de laboratório (NANETTI, modelo EXPLORER). Foi estabelecido um ciclo total de queima de 60 minutos, incluindo resfriamento, sendo que os corpos de prova eram introduzidos de 10 em 10 minutos. Para um terço das peças foi estabelecida uma temperatura máxima de 1050°C, para outro terço foi estabelecido 1125°C e, para o terço restante, a temperatura máxima foi de 1200°C (taxa de aquecimento: aprox. 40°C/min).

Os corpos de prova eram retirados do forno a uma temperatura aproximada de 60°C e armazenados em dessecador. Quando atingiram a temperatura ambiente, foram tomadas as medidas de comprimento, utilizando o paquímetro citado acima, para o cálculo da retração linear. Após a tomada de medidas as peças voltavam ao dessecador.

* não se dispunha de carbonato de lítio em quantidade suficiente para utilizar em três formulações.

** o material restante foi reservado para os ensaios de caracterização.

Os valores de retração de linear foram obtidos segundo a seguinte equação:

$$\text{Retração (\%)} = (L_i - L_f) * 100 / L_i, \quad (4.1)$$

onde: L_i = comprimento inicial do corpo de prova (mm)

L_f = comprimento final do corpo de prova (mm).

Os corpos de prova permaneceram no dessecador por uma semana e, então, foi iniciado o tratamento para os ensaios de expansão por umidade, absorção d'água e resistência à flexão.

4.2.2. Realização dos ensaios de expansão por umidade:

Quinze peças de cada formulação, sendo cinco de cada temperatura de sinterização, foram separadas para a realização dos ensaios de expansão por umidade.

Primeiramente, as peças sofreram requeima sendo colocadas em mufla e sujeitas ao seguinte regime de aquecimento [11]:

- taxa de aquecimento de 150°C/h até 550°C;
- patamar a 550°C durante 4h;
- resfriamento em 14h até 70°C.

Retiradas da mufla, as peças foram armazenadas em dessecador até atingirem a temperatura ambiente (permanência: cerca de 4 horas). Após retiradas do dessecador, procedeu-se a medição das dimensões, em sentido longitudinal, em um dataplucômetro (resolução: 0,01 mm).

Os corpos de prova foram, então, colocados em autoclave para o ensaio de expansão, sujeitos ao seguinte regime [11]:

- aquecimento em 1h até atingir 153°C e 5 atm (0,5 MPa) de pressão;
- patamar nestas condições de temperatura e pressão durante 2h;
- queda rápida de pressão em 15 min;
- resfriamento em, aproximadamente, 2h;
- retiradas da autoclave e deixadas secar e resfriar ao ar, por mais 30 min, até atingirem a temperatura ambiente.

Novamente procedeu-se a medição dos corpos de prova em dataplucômetro.

Os resultados de expansão por umidade foram obtidos segundo a equação:

$$\text{Expansão por Umidade (mm/m)} = (L_i - L_f) * 1000 / L_i, \quad (4.2)$$

onde: L_i = comprimento inicial do corpo de prova, média das dimensões de comprimento dos dois lados da peça (mm)

L_f = comprimento final do corpo de prova, média das dimensões de comprimento dos dois lados da peça (mm).

Repetiu-se o procedimento de expansão em autoclave e medição por mais duas vezes, resultando em dados relativos a expansão de 2, 4 e 6 h em autoclave.

4.2.3. Realização dos ensaios de resistência à flexão e absorção d'água

As peças que não sofreram o ensaio de expansão foram submetidas aos ensaios de flexão e absorção d'água. Para tanto, permaneceram em estufa por 20 horas (para atingirem massa constante na secagem), antes de iniciarem os ensaios. Após a saída da estufa, foram armazenadas em dessecador para resfriamento até a temperatura ambiente. Então, foram tomadas medidas de largura e espessura das peças. Estes dados foram informados ao aparelho de flexão (crômetro) e procedeu-se à flexão (três pontos) das peças utilizando uma distância entre apoios de 100 mm e uma velocidade de aproximação de 5 N/mm².s, com a aplicação, sobre o corpo de prova, de uma velocidade de aplicação de carga de 1,0 (±0,2) N.s⁻¹ [29]. Quando da ruptura da peça, os valores correspondente ao módulo de resistência à flexão (N/mm²) e à carga de ruptura (N), são informados pelo aparelho.

Os resultados para a carga de ruptura e resistência à flexão foram calculados segundo as seguintes equações:

$$\text{carga de ruptura [N]} = F * (1 / b) \quad (4.3)$$

$$\text{módulo de resistência à flexão [N/mm}^2\text{]} = 3 * R * 1 / 2 * b * e^2, \quad (4.4)$$

onde: F = força de ruptura [N]

R = carga de ruptura [N]

l = distância entre apoios [mm]

b = largura do corpo de prova [mm]

e = espessura do corpo de prova [mm].

Para o ensaio de absorção d'água as peças, que sofreram flexão, foram pesadas (as duas partes de cada corpo de prova) e depois imersas em água fervente por um período de 2 h e então resfriadas ao ar. O excesso de água na superfície dos corpos de prova foi absorvido com um pano úmido e, então, os mesmos foram novamente pesados.

Os resultados de absorção d'água foram obtidos segundo a seguinte equação:

$$\text{Absorção (\%)} = (M2 - M1) * 100 / M1, \quad (4.5)$$

onde: $M1$ = massa do corpo de prova seco (g)

$M2$ = massa do corpo de prova após o ensaio em água fervente (g).

4.2.4. Realização dos ensaios de caracterização térmica, mineralógica e microestrutural:

- As análises térmicas diferenciais dos materiais sem conteúdo de carbonatos (material A), contendo 15% de carbonato de cálcio (material D), 15% de carbonato de magnésio (material G) e 15% de carbonato de lítio (material I), foram realizadas em um aparelho NETZSCH STA 409, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min até a temperatura de 1250°C.

- As análises mineralógicas dos materiais A, D, G e I não sinterizados e dos corpos sinterizados a partir destes materiais e moídos, foram realizadas em difratômetro PHILIPS, utilizando radiação de anodo de Cu $K\alpha$, 40kV/30mA. Parâmetros de leitura: ângulo inicial ($2\theta_1$) = 5°, ângulo final ($2\theta_2$) = 65°, tamanho do passo = 0,020, tempo por passo = 1,0 s, pó não orientado.

- As análises microestruturais foram realizadas em Microscópio Eletrônico de Varredura PHILIPS. As amostras foram obtidas dos corpos de prova queimados a partir dos materiais A, D, G e I, embutidas em baquelite, lixadas na seqüência 320, 400 e 600 (granulometria de lixas de carbetto de silício), polidas em pasta de diamante 3 e 1 μm e recobertas com ouro.

5. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

5.1. TRANSFORMAÇÕES TÉRMICAS, CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E MICROESTRUTURAL DOS CORPOS DE PROVA

5.1.1. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

As transformações que ocorrem com o aumento da temperatura, nas formulações A (0% de carbonatos), D (15% de CaCO_3), G (15% de MgCO_3) e I (15% de Li_2CO_3), são evidenciadas nas curvas de DTA e TG das Figuras 5.1 a 5.4.

- material A (0% de carbonatos) (Figura 5.1): o pico endotérmico próximo a 540°C indica a reação de desidroxilação do argilomineral caulinita, acompanhado de uma perda de massa de aproximadamente 10%. O pico exotérmico próximo a 990°C indica a nucleação de mulita.

- material D (15% de carbonato de cálcio) (Figura 5.2): o pico endotérmico próximo a 540°C é relativo à desidroxilação da caulinita, acompanhado de perda de massa. Próximo a 770°C ocorre a decomposição do CaCO_3 , confirmada pela perda de massa de 6,6%. O pico exotérmico próximo a 990°C indica a nucleação de mulita.

- material G (15% de carbonato de magnésio) (Figura 5.3): a 545°C ocorre a desidroxilação da caulinita, um pouco deslocada devido à decomposição do MgCO_3 que ocorre próxima, indicada pela perda acentuada de massa nesta faixa de temperatura. Próximo a 990°C ocorre a nucleação de mulita.

- material I (15% de carbonato de lítio) (Figura 5.4): o pico endotérmico a 532°C é devido a desidroxilação da caulinita. Próximo a 700°C ocorre a decomposição do Li_2CO_3 , confirmada pela perda de massa. A fusão do Li_2CO_3 deve ter ocorrido próxima a 620°C , mas não é evidenciada na curva de DTA, do mesmo modo não observa-se picos relativos à formação de fases cristalinas de altas temperaturas.

5.1.2. Análise Mineralógica

São apresentados, nas Figuras 5.5 a 5.9, os difratogramas das composições antes e após a sinterização, demonstrando a evolução das fases e a constituição dos corpos sinterizados.

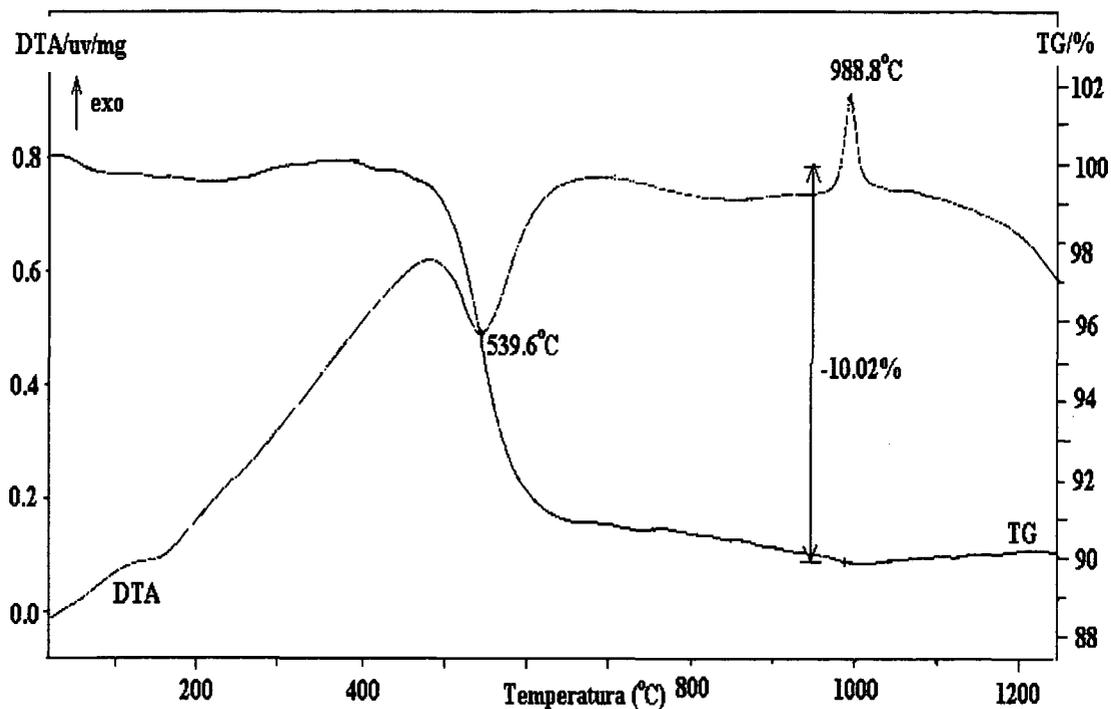


Figura 5.1 - Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica do material sem adição de carbonatos.

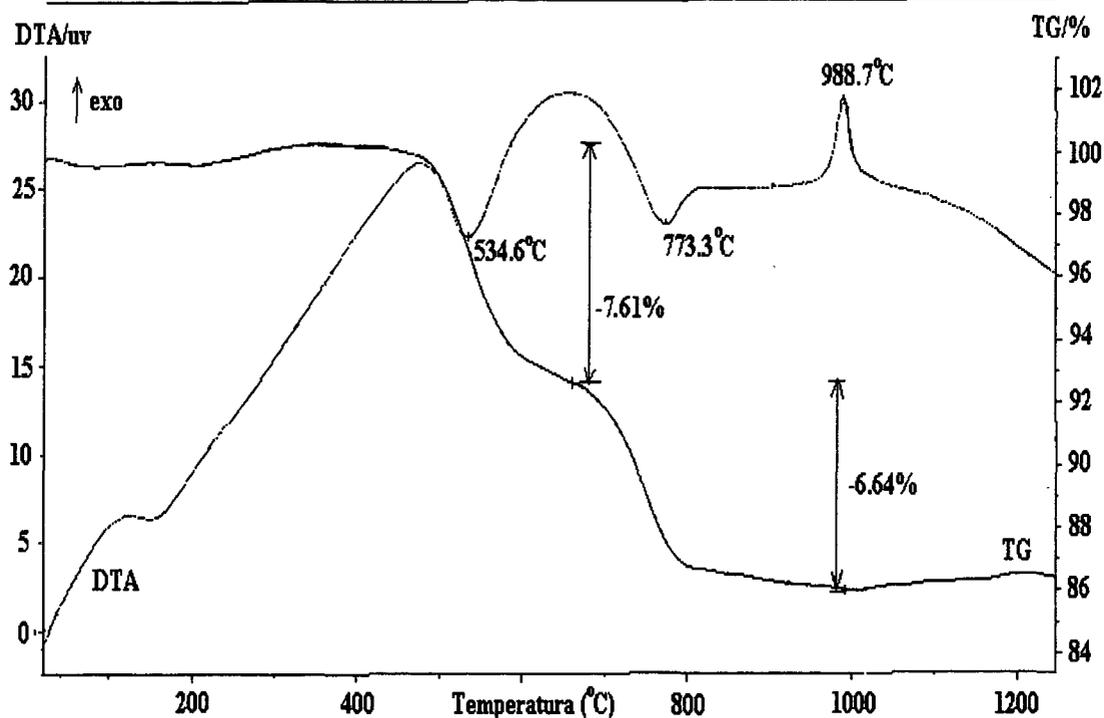


Figura 5.2 - Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica do material contendo 15% de CaCO_3 .

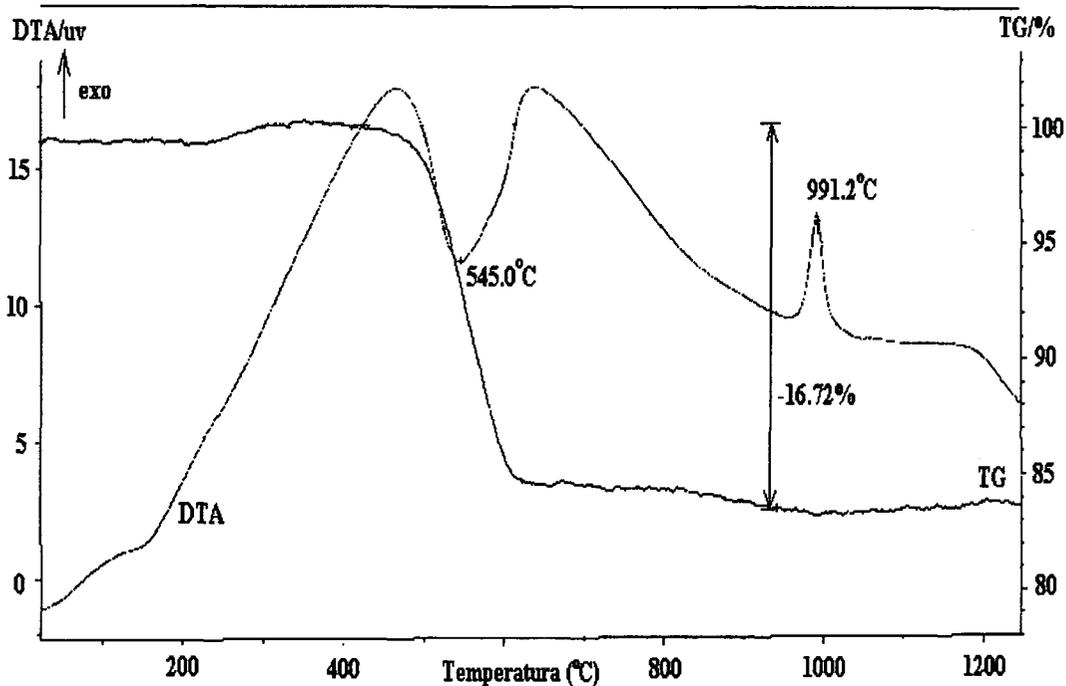


Figura 5.3 - Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica do material contendo 15% de MgCO_3 .

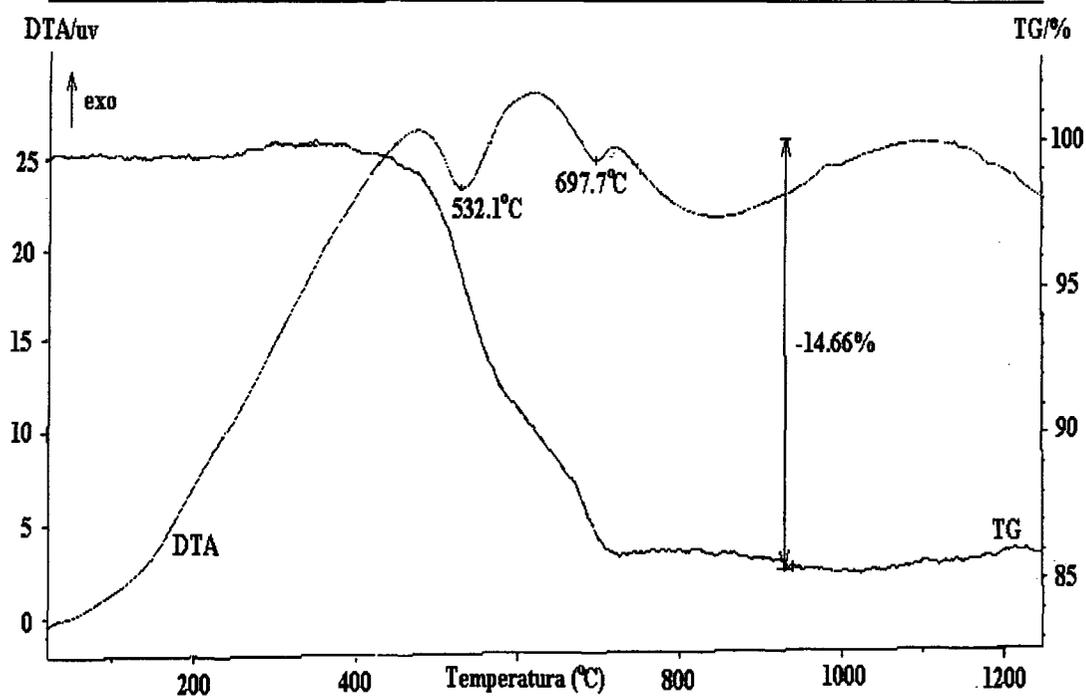


Figura 5.4 - Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica do material contendo de 15% Li_2CO_3 .

A Figura 5.5 apresenta a análise da constituição mineralógica do material sem conteúdo de carbonatos. Antes da queima seus constituintes eram caulinita, quartzo e, em menor quantidade, mica muscovita. Após a queima, os argilominerais caulinita e muscovita desaparecem, formando mulita e liberando sílica amorfa. No material queimado à temperatura de 1200°C a fase mulita está em maior proporção, em relação às outras temperaturas de queima.

A constituição mineralógica do material contendo 15% de carbonato de cálcio é apresentada na Figura 5.6. O material era constituído, antes da queima, de caulinita, quartzo, calcita e alguma dolomita. Sinterizado a 1050°C já ocorreu formação de mulita. Nota-se, também, o aparecimento das fases cálcicas anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e gehlenita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), indicando que o óxido de cálcio reagiu, em grande parte, para formar fases cristalinas de aluminossilicatos cálcicos. Com o aumento da temperatura as fases anortita e mulita aumentam em proporção aos outros constituintes. Para a temperatura de 1200°C a gehlenita é menos evidente que nas constituições das outras temperaturas.

Na Figura 5.7 estão apresentados os difratogramas dos corpos contendo 15 % de MgCO_3 , não queimados e aqueles queimados em três temperaturas. O material apresenta-se constituído, antes da queima, de caulinita, quartzo, magnesita e mica muscovita. Para a temperatura de queima de 1050°C nota-se o desaparecimento da caulinita, a presença da fase mulita e a presença da fase periclásio (MgO). O óxido de magnésio, portanto, não reagiu para formar nenhuma outra fase cristalina. Com o aumento da temperatura, evidenciam-se os picos de mulita, indicando um aumento proporcional desta fase em relação aos outros constituintes e, para 1200°C, ocorre alguma identificação da safirina ($4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), indicando que a esta temperatura o MgO reagiu para formar um aluminossilicato.

O material contendo 15% de Li_2CO_3 (Figura 5.8) constituía-se, antes da queima, de caulinita, quartzo e zabuyelita (Li_2CO_3). Queimado, o óxido de lítio (proveniente da decomposição do carbonato) reagiu com os argilominerais presentes para formar aluminossilicatos de lítio. Pode-se identificar a presença das fases cristalinas quartzo, β -espuodomênio e um aluminossilicato de lítio de fórmula ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Com o aumento da temperatura, nota-se uma menor proporção de quartzo em relação aos outros constituintes sendo este, provavelmente, consumido para formar aluminossilicatos.

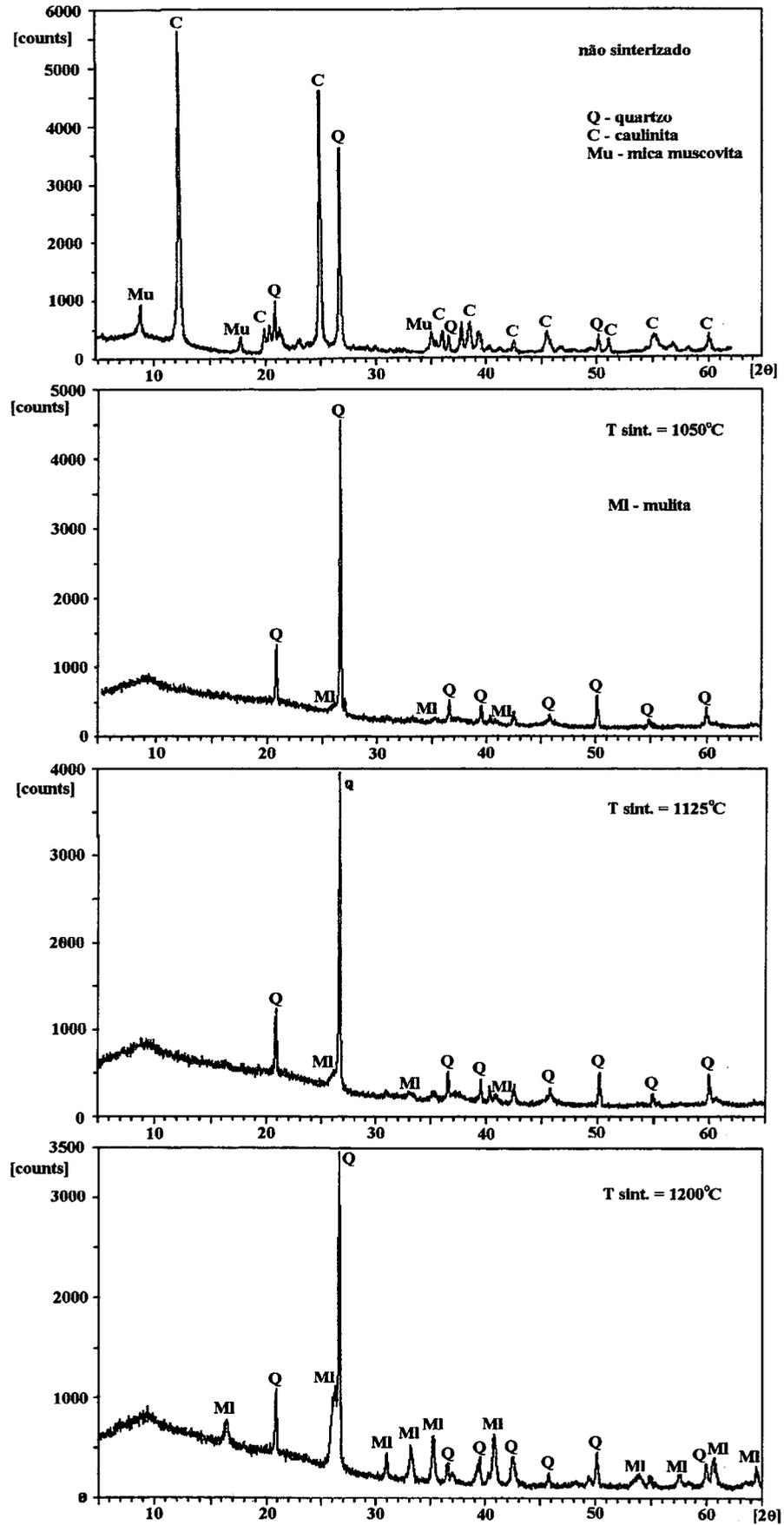


Figura 5.5 - Análises mineralógicas do material sem adição de carbonatos.

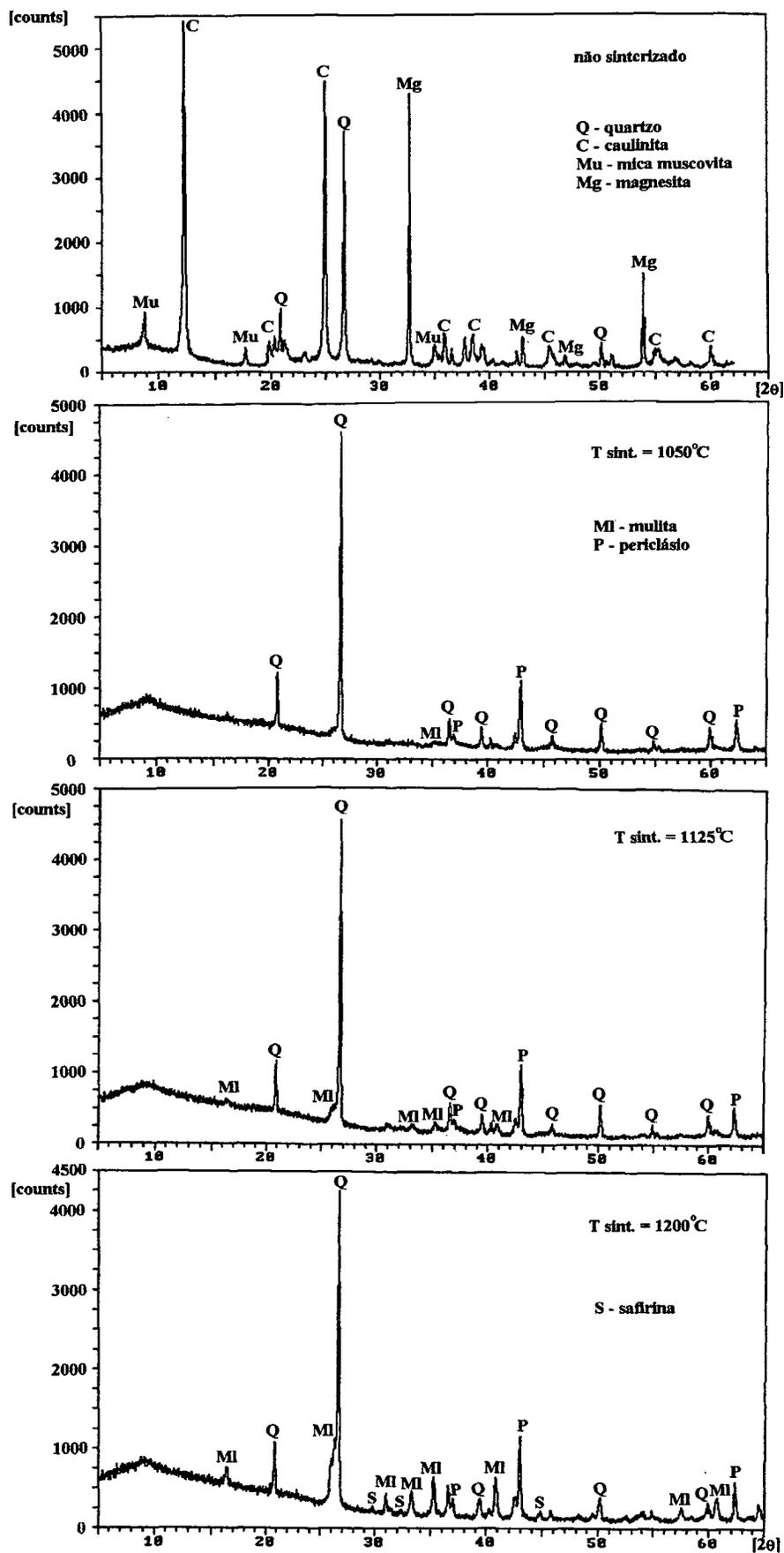


Figura 5.7 - Análises mineralógicas do material contendo 15% de $MgCO_3$.

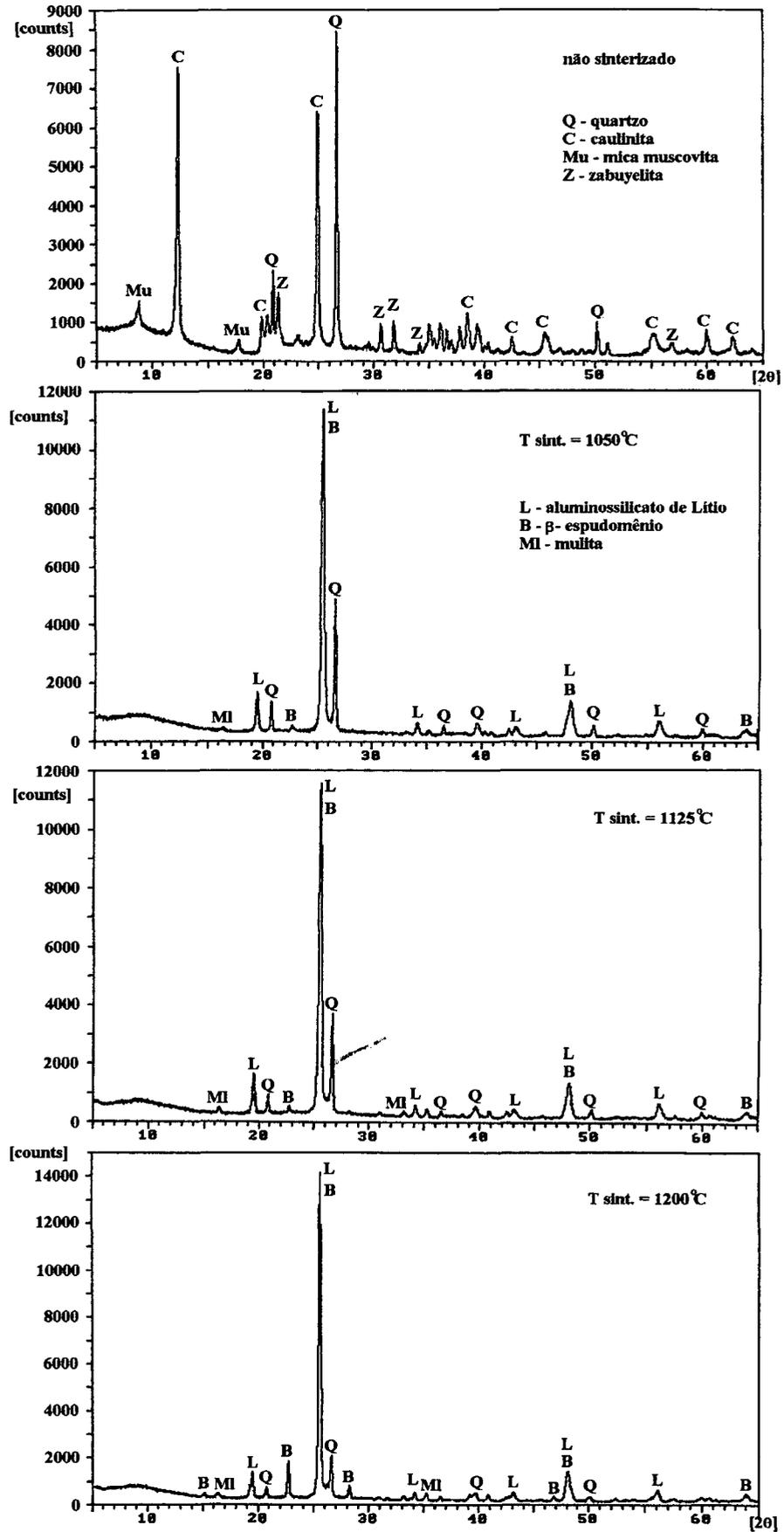


Figura 5.8 - Análises mineralógicas do material contendo 15% de Li_2CO_3 .

A Figura 5.9 apresenta a constituição do material contendo 15% de MgCO_3 , sinterizado e, posteriormente, expandido durante 6h em autoclave. Este material apresentou, para as três temperaturas de sinterização, a fase brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), revelando que o MgO sofreu hidratação durante o ensaio de expansão, formando o hidróxido.

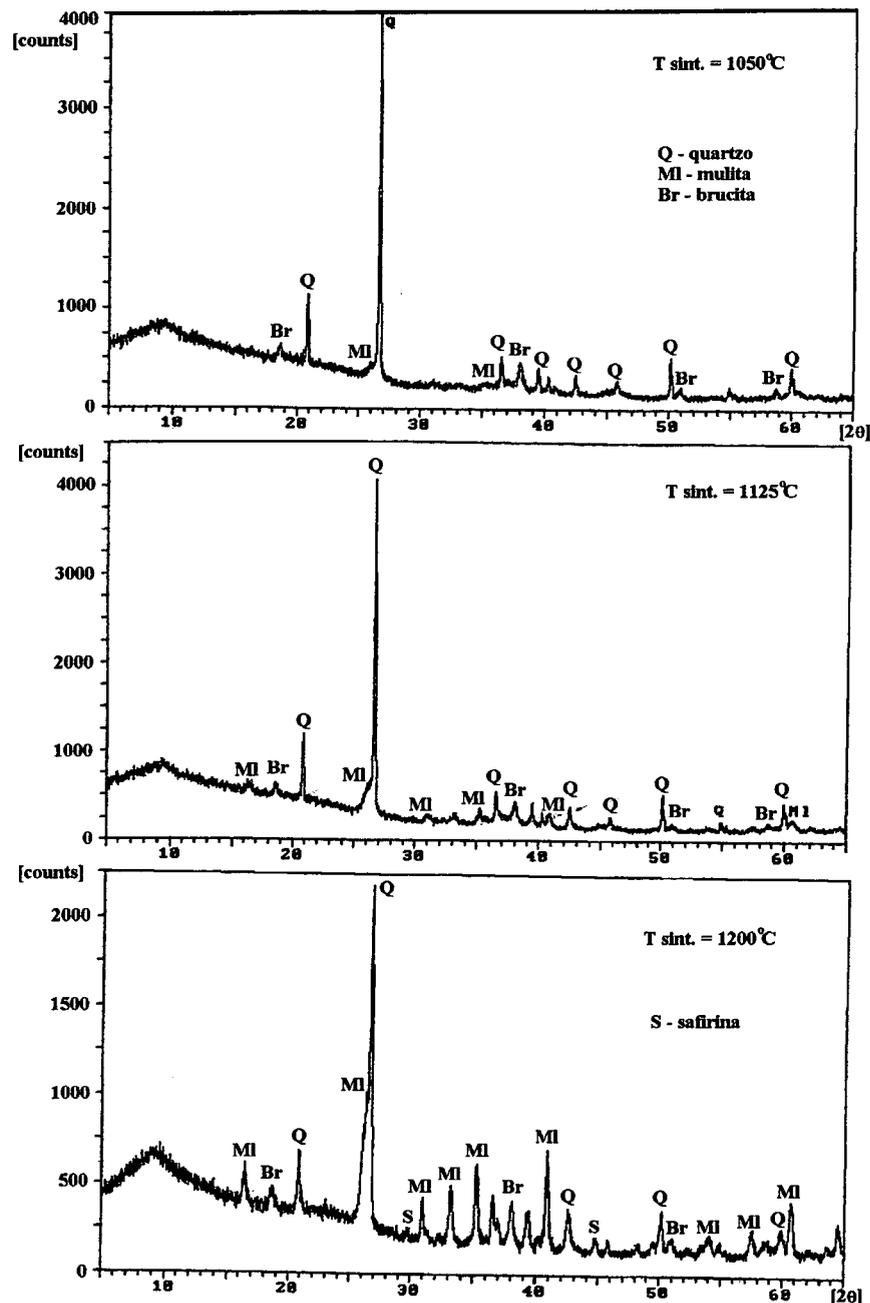


Figura 5.9 - Análises mineralógicas do material contendo 15% de MgCO_3 , expandido em autoclave por 6h.

5.1.3. Análise Microestrutural

Micrografias e espectros (EDX) dos corpos de prova de formulações A, D, G e I, sinterizados à temperatura de 1200°C, são apresentadas nas Figuras 5.10 a 5.16.

- observa-se na micrografia do material sem conteúdo de carbonatos (Figura 5.10) uma baixa porosidade, com algumas partículas inclusas na matriz. Na análise química, apresentada no espectro da Figura 5.11, constata-se que são partículas de quartzo que não se dissolveram para reagir com outros constituintes ou formar fase vítrea.

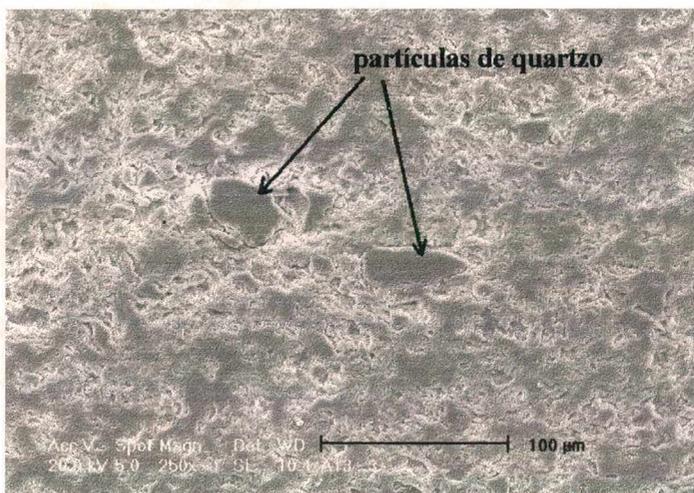


Figura 5.10 - Micrografia referente ao material sem adição de carbonatos, queimado a 1200°C.

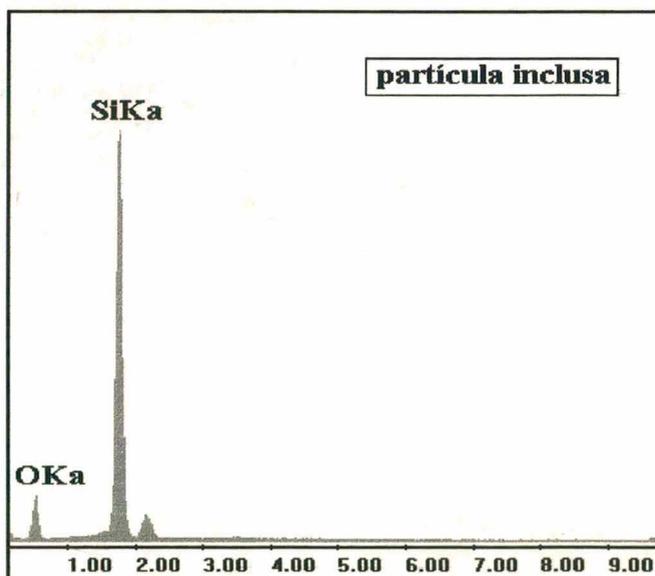


Figura 5.11 - Análise química referente às partículas inclusas no material sem adição de carbonatos.

- o material contendo 15% de carbonato de cálcio (Figura 5.12) apresenta uma alta porosidade, caracterizada por um largo diâmetro de poro. Isto indica que ocorreu pouca formação de fase líquida durante a sinterização.

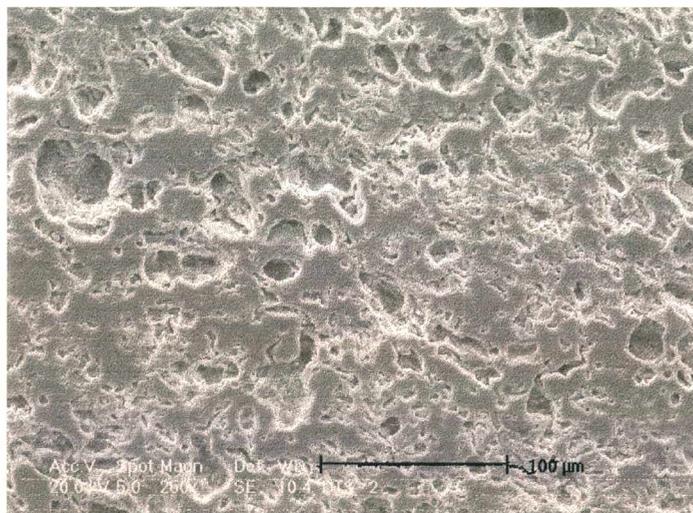


Figura 5.12 - Micrografia referente ao material contendo 15% de CaCO_3 , queimado a 1200°C .

- na micrografia que se refere ao corpo de prova obtido do material contendo 15% de carbonato de magnésio (Figura 5.13), observa-se partículas inclusas cuja composição química, demonstrada no espectro (Fig. 5.14), revela a presença de Mg e O, tratando-se, portanto, de partículas de periclásio que não reagiram com os outros constituintes da massa. A porosidade

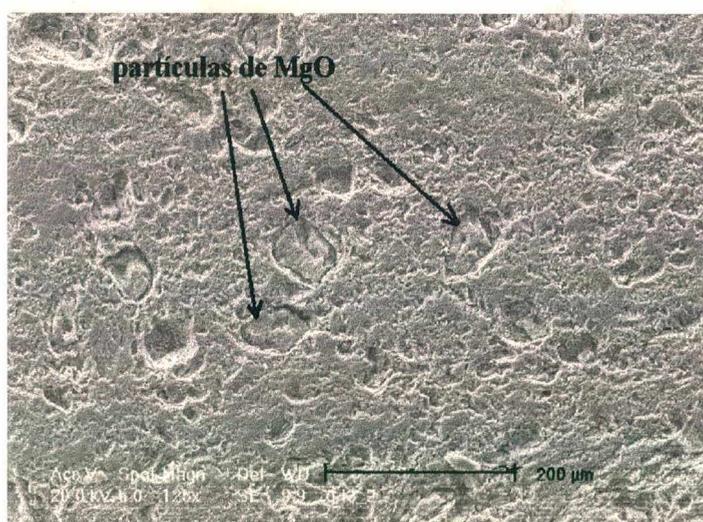


Figura 5.13 - Micrografia referente ao material contendo 15% de MgCO_3 , queimado a 1200°C .

é relativamente baixa, sendo que algumas cavidades de maior diâmetro são devidas, provavelmente, ao arrancamento de partículas de periclásio durante o polimento.

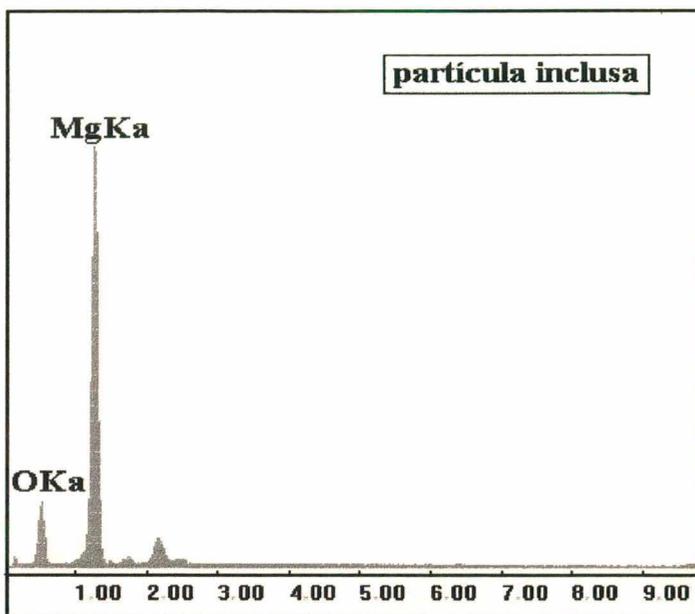


Figura 5.14 - Análise química referente às partículas incluídas no material contendo 15% de MgCO_3 .

- o material contendo 15% de carbonato de Lítio (Figura 5.15) apresenta uma alta porosidade, caracterizada por um largo diâmetro de poro, sendo que os poros maiores apresentam formato abaulado (detalhe - Figura 5.16), como que bolhas irrompendo na superfície.

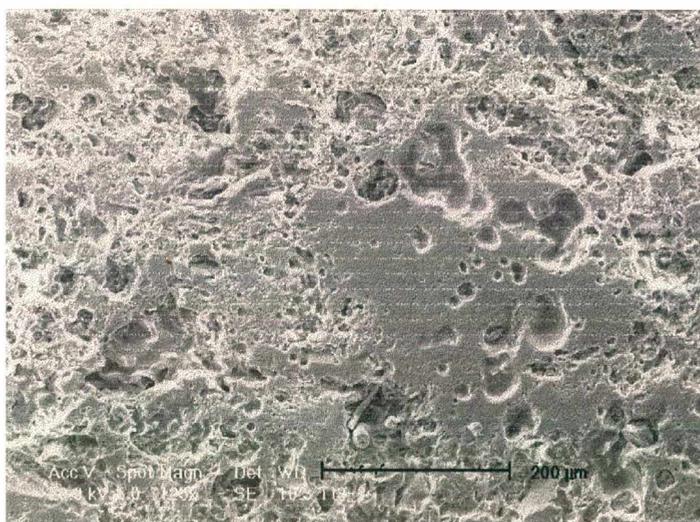


Figura 5.15 - Micrografia referente ao material contendo 15% de Li_2CO_3 , queimado a 1200°C .

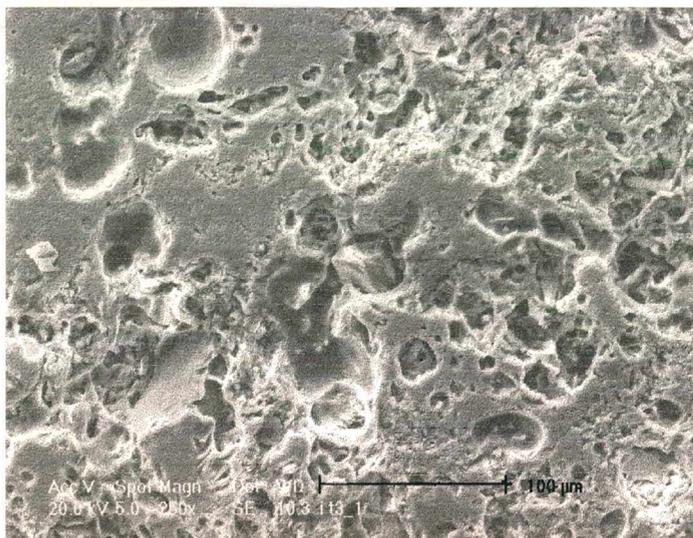


Figura 5.16 - Micrografia referente ao material contendo 15% de Li_2CO_3 , queimado a 1200°C .

5.2. RETRAÇÃO LINEAR, ABSORÇÃO D'ÁGUA E MÓDULO DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Foram obtidos resultados de retração linear, absorção d'água e resistência à flexão para os corpos de prova de formulação A (0% de carbonatos), D (15% de CaCO_3), G (15% de MgCO_3) e I (15% de Li_2CO_3), queimados nas temperaturas de 1050, 1125 e 1200°C , sendo que os valores médios estão apresentados nas Figuras 5.17 a 5.21.

5.2.1. Retração Linear e Absorção d'água:

Os resultados de retração linear e absorção d'água refletem, de certa forma, as transformações térmicas durante a queima dos corpos de prova. Um aumento da retração e uma diminuição da absorção d'água dos corpos de prova são observados quando aumenta-se a temperatura de queima. A retração linear ocorre devido a uma densificação do material, em decorrência do coalescimento das partículas e formação de fase líquida na sinterização. A fase líquida, formada durante a sinterização, diminui sua viscosidade à medida que aumenta a temperatura, preenchendo os vazios entre as partículas, permitindo uma diminuição da porosidade e uma maior densificação da peça. Corpos menos porosos apresentam maior retração linear, mas uma menor absorção d'água, por diminuírem a sua porosidade aberta.

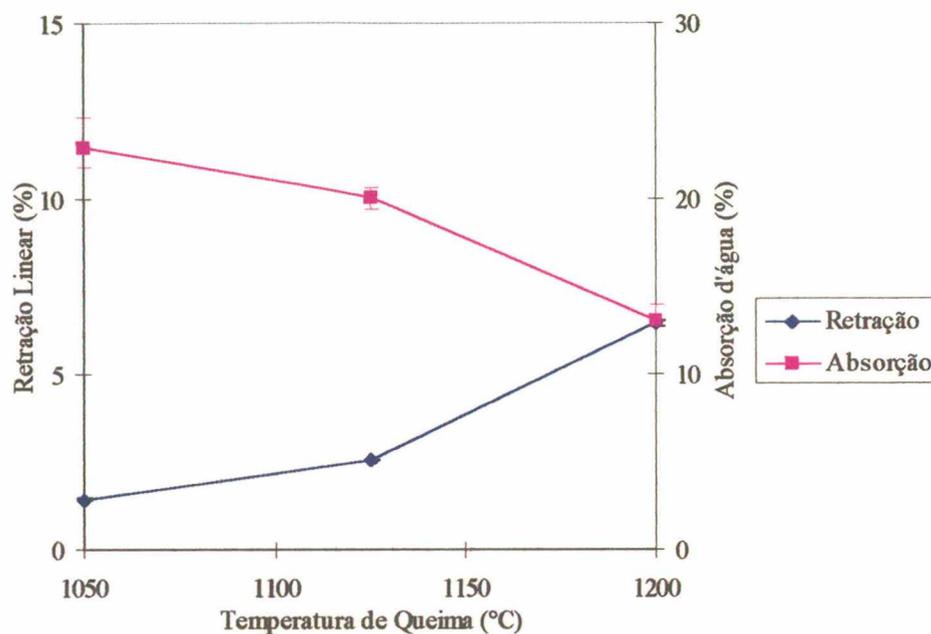


Figura 5.17 - Efeito da temperatura de queima na retração linear e absorção d'água dos corpos de prova obtidos do material sem conteúdo de carbonatos.

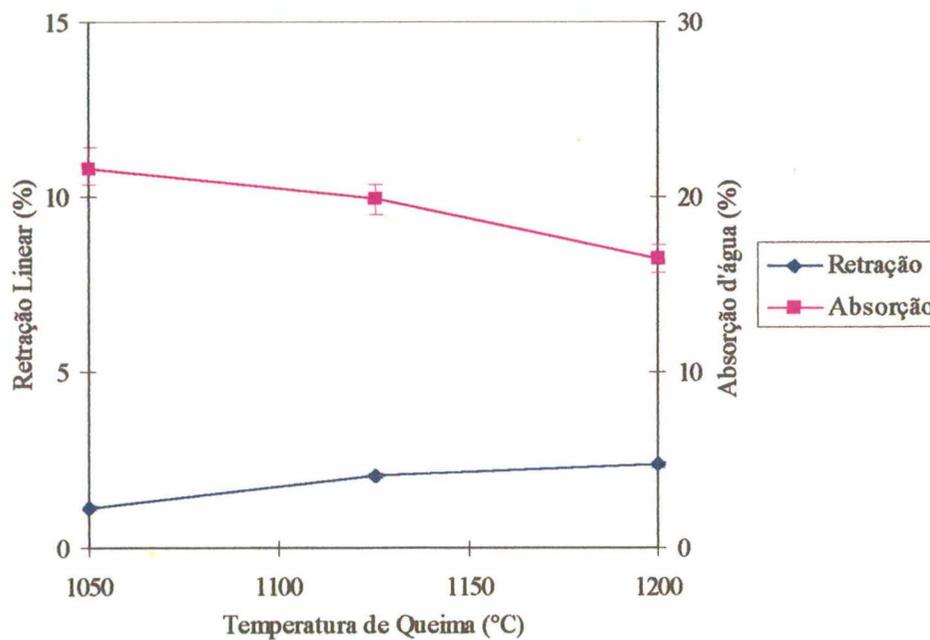


Figura 5.18 - Efeito da temperatura de queima na retração linear e absorção d'água dos corpos de prova obtidos do material com adição de 15% de carbonato de cálcio.

Através das Figuras 5.17 a 5.20 observou-se, para todos os materiais, um aumento da retração linear e uma diminuição da absorção d'água para um respectivo aumento da temperatura de queima. Esses resultados apontam uma diminuição da porosidade dos corpos de prova para a queima a temperaturas mais elevadas.

O óxido de cálcio proveniente da decomposição do carbonato de cálcio favorece a formação de fases cristalinas e retarda a formação de fase líquida. Na Figura 5.18 observa-se, através de uma menor inclinação da curva na sua parte final, que os corpos com adição de CaCO_3 apresentaram um menor aumento da retração linear para a temperatura de 1200°C , onde, possivelmente, ocorreu formação de fase líquida em menor quantidade do que teria ocorrido no material sem conteúdo de carbonatos, cuja inclinação final das curvas de retração e absorção é maior (Figura 5.17).

Nos difratogramas de raio-X do material contendo 15% de MgCO_3 (Figura 5.7), observa-se a presença de periclásio (MgO) no material sinterizado, indicando que o óxido de magnésio não reagiu com o restante dos constituintes para formar fases cristalinas e, portanto, não atuou no sentido de retardar a formação de fase líquida. Permanecendo como óxido atuou,

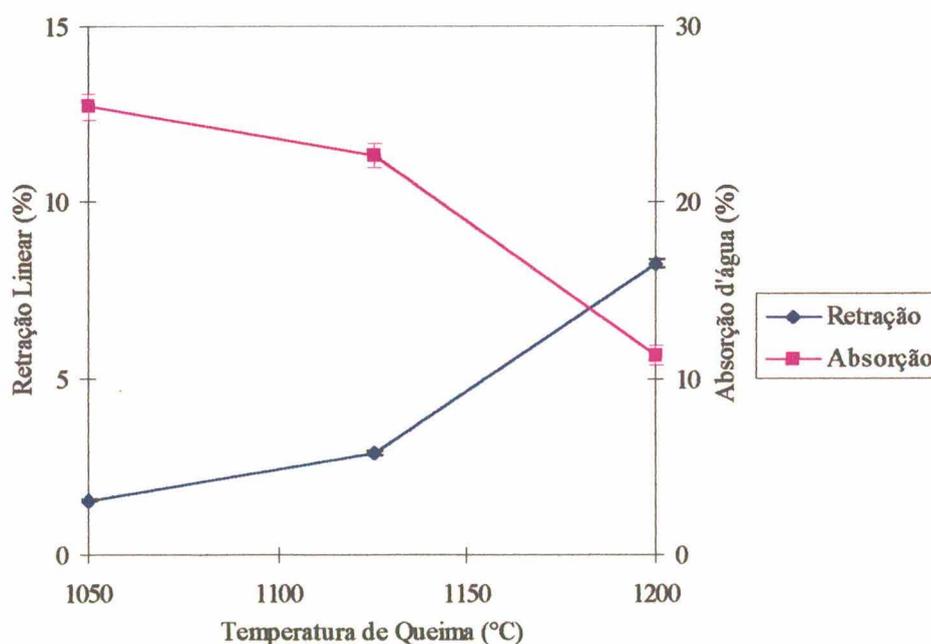


Figura 5.19 - Efeito da temperatura de queima na retração linear e absorção d'água dos corpos de prova obtidos do material com adição de 15% de carbonato de magnésio.

possivelmente, como fundente, acelerando a formação de fase líquida. Uma maior inclinação da curva de retração foi observada (Figura 5.19), provavelmente, em decorrência de uma maior formação de fase líquida na queima a 1200°C, onde ocorreu, também, uma maior diminuição da absorção d'água.

O óxido de lítio, proveniente da decomposição do Li_2CO_3 , reagiu durante a queima para formar fases cristalinas, conforme demonstrado nos difratogramas da Figura 5.8, favorecendo a formação de fases cristalinas a partir de argilominerais desidroxilados e resultando em uma menor quantidade de fase amorfa hidratável. Os resultados demonstrados na Figura 5.20 para corpos adicionados de Li_2CO_3 , indicam pouca alteração nas curvas de retração linear e absorção d'água com o aumento da temperatura de queima. Este material apresentou uma

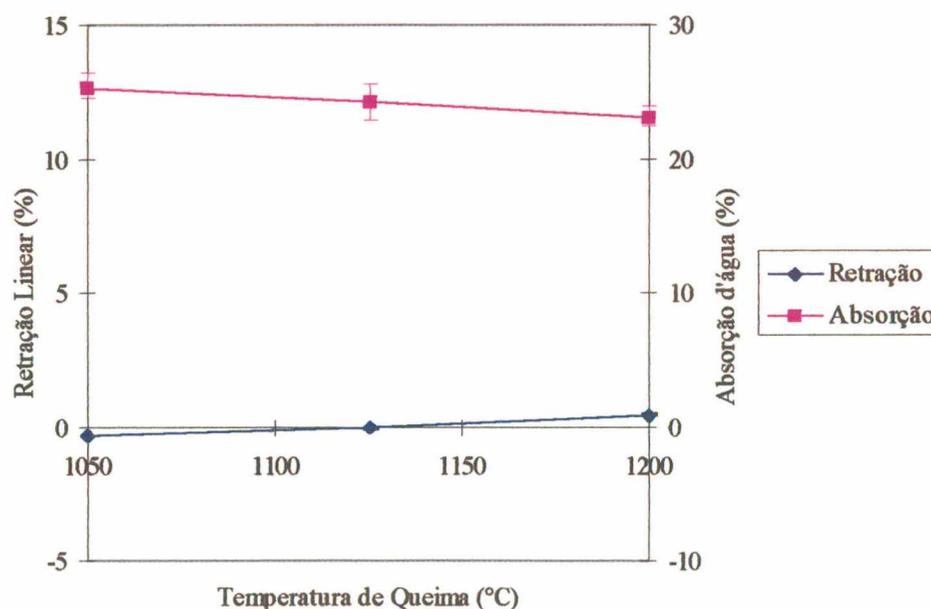


Figura 5.20 - Efeito da temperatura de queima na retração linear e absorção d'água dos corpos de prova obtidos do material com adição de 15% de carbonato de lítio.

retração linear muito pequena, ocorrendo inclusive, para as temperaturas menores, uma expansão do corpo de prova. Ao mesmo tempo, uma pequena diminuição da absorção d'água com o aumento da temperatura, indica que houve pouca redução da porosidade por formação de fase líquida. Uma situação que contribui para que ocorra uma expansão volumétrica, em vez de retração, é a liberação de gás após a formação de fase líquida [36]. Isto é, caso haja formação de fase líquida à baixa temperatura e a uma temperatura superior ocorra a liberação de gás dentro da fase líquida, há formação de uma pressão interna que pode deformar o líquido viscoso ao

redor da bolha de gás. O material permanece, então, com alta porosidade. Através da observação da micrografia do corpo de prova contendo Li_2CO_3 (Figuras 5.15 e 5.16), pode-se notar poros de formato arredondado, característicos de bolhas irrompendo na superfície, provavelmente devido a liberação de gás (CO_2) após 700°C (Figura 5.4), ou seja, após a fusão do carbonato de lítio, que é a 618°C .

5.2.2. Resistência à Flexão:

Os valores médios para o módulo de resistência à flexão são mostrados na Figura 5.21. Nesta, observam-se valores mais elevados do módulo de resistência à flexão, para as maiores temperaturas de queima. A resistência mecânica de um material é inversamente proporcional à sua porosidade e ao seu tamanho de grão. Ou seja, uma baixa porosidade e um pequeno tamanho de grão proporcionam uma maior resistência mecânica. Com o aumento da temperatura de queima reduz-se a porosidade. No caso mostrado, a redução da porosidade com o aumento da temperatura teve influência no aumento da resistência mecânica.

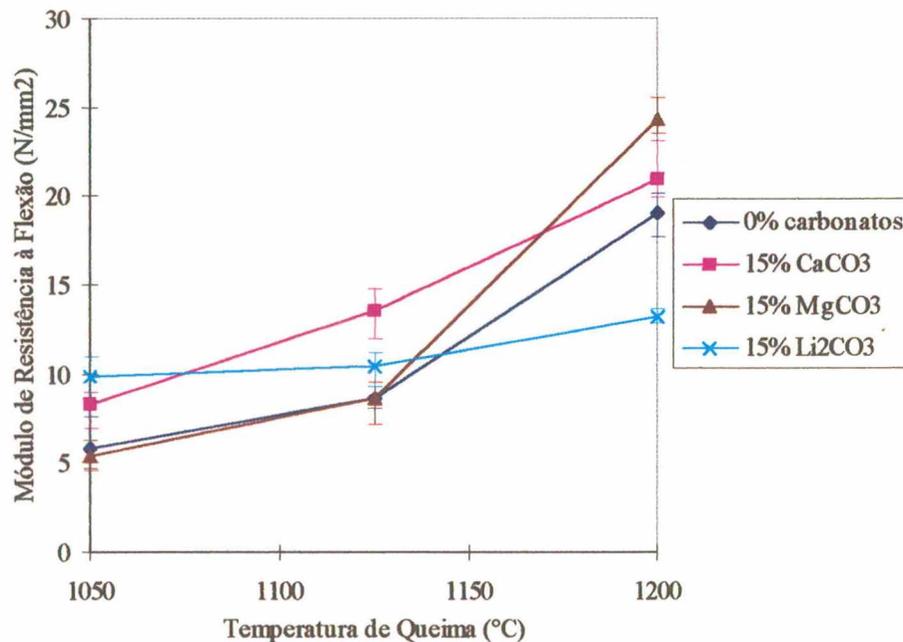


Figura 5.21 - Efeito da temperatura de queima no módulo de resistência à flexão dos corpos de prova com e sem adição de carbonatos.

Observa-se ainda, na Figura 5.21, uma maior inclinação da curva após a temperatura de 1125°C, sendo mais acentuada para os materiais sem conteúdo de carbonatos e contendo 15% de carbonato de magnésio e menos acentuada para os materiais contendo 15% de carbonato de cálcio e 15% de carbonato de lítio. Concordando com o observado para as curvas de retração linear e absorção d'água, os materiais sem carbonato e contendo carbonato de magnésio apresentam uma maior redução de porosidade para a temperatura de 1200° C e, portanto, um maior aumento do módulo de resistência à flexão, enquanto que o material contendo carbonato de cálcio apresentou uma taxa praticamente constante de aumento da resistência mecânica, devido ao retardamento da formação de fase líquida, não ocorrendo, portanto, uma diminuição acentuada da porosidade. O material contendo carbonato de lítio não apresentou muita alteração na sua resistência mecânica com o aumento da temperatura de queima, fato este relacionado, também, à não redução de sua porosidade.

5.3. EXPANSÃO POR UMIDADE

Foram obtidos resultados de expansão por umidade de corpos de prova das oito formulações (conforme apresentadas no capítulo 4), queimados em três temperaturas (1050, 1125 e 1200°C) e para 2, 4 e 6h de tratamento em autoclave. Exceção é feita para os corpos com carbonato de lítio, para os quais obteve-se medidas da expansão somente para 2 e 4h em autoclave. A grande parte dos corpos contendo 10 e 15% de carbonato de magnésio, queimados nas temperaturas de 1050 e 1125°C apresentaram uma expansão muito grande já nas primeiras horas em autoclave, o que ocasionou empenamento e rachaduras, inutilizando-os para a tomada de medidas. Os dados restantes, para estas composições, portanto, não representam a média de toda a amostragem e não apresentam grande confiabilidade.

A apresentação dos resultados na forma de curvas permite uma melhor avaliação das influências dos diversos parâmetros, ou seja, tempo de tratamento em autoclave, composição e temperatura de queima na variação da expansão por umidade dos corpos de prova. Os dados obtidos estão representados nas Figuras 5.22 a 5.28.

5.3.1. Comportamento da expansão por umidade dos corpos de prova em relação ao tempo de tratamento em autoclave

Os efeitos da duração do tratamento em autoclave, na expansão, podem ser observados nas figuras 5.22 a 5.25. Nestas, a expansão é mostrada em função do tempo em autoclave, para uma composição fixa da massa cerâmica e para as três temperaturas de queima.

A expansão por umidade está relacionada diretamente com a constituição mineralógica dos corpos de prova. Parâmetros que alterem ou determinem a constituição mineralógica de peças sinterizadas exercerão influência significativa na expansão por umidade destas peças. Desta forma, tanto a composição, quanto a temperatura de queima são fatores determinantes dos resultados de expansão por umidade obtidos. A expansão por umidade não é uma característica de valores fixos, mas pode alterar-se de acordo com as condições as quais a peça é submetida. Sendo assim, tempos maiores de tratamento em autoclave acarretam em um aumento da expansão por umidade, mas de forma não linear. À medida que se prossegue com o tratamento, ocorre a atuação de mecanismos diferentes a cada etapa do crescimento da expansão por umidade. Estes mecanismos parecem ser influenciados, também, pela constituição mineralógica dos corpos de prova [1].

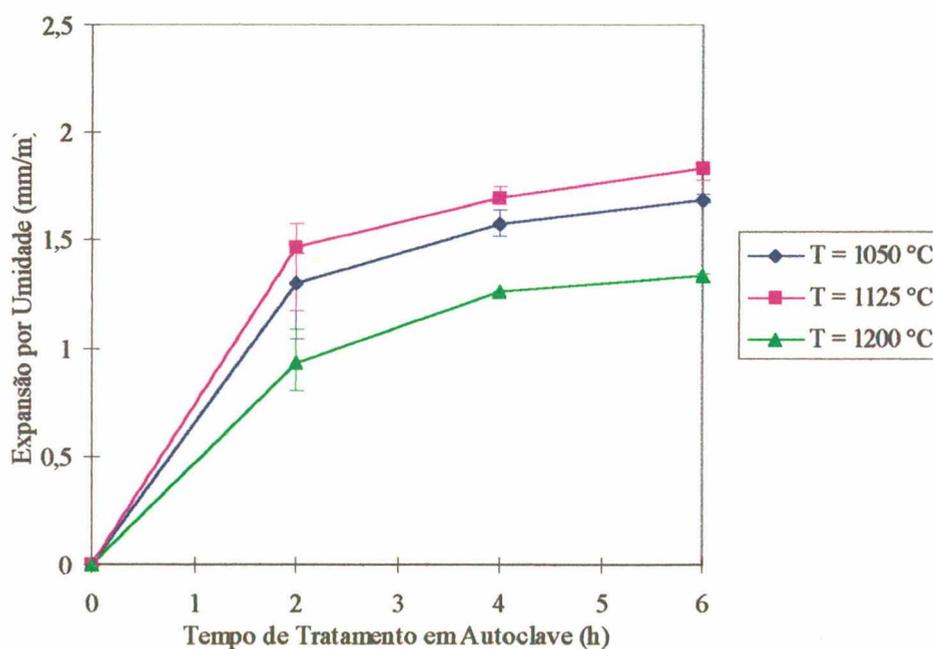


Figura 5.22 - Efeito do tempo de tratamento em autoclave na expansão por umidade dos corpos de prova obtidos do material sem conteúdo de carbonatos (T = temperatura de queima).

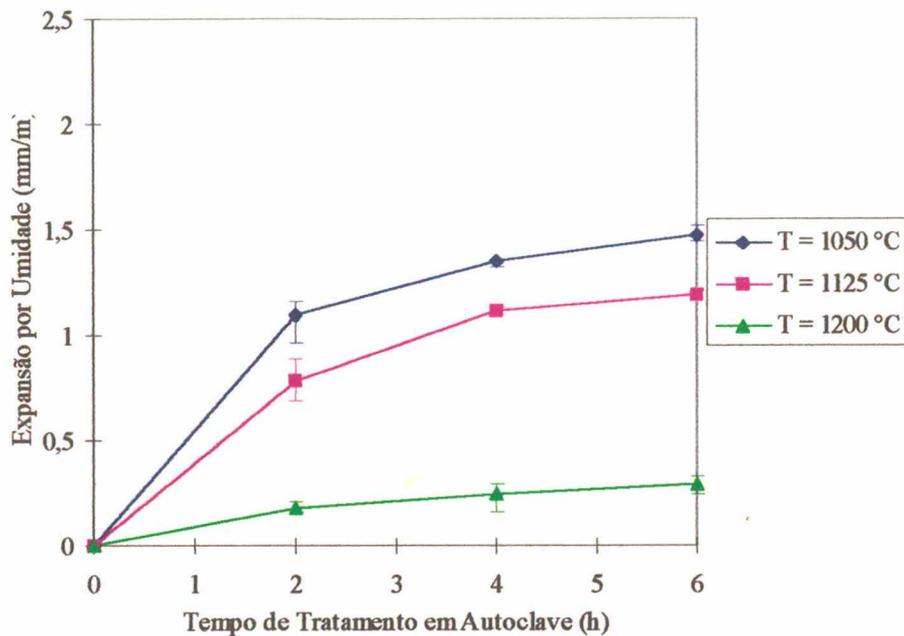


Figura 5.23 - Efeito do tempo de tratamento em autoclave na expansão por umidade dos corpos de prova obtidos do material contendo 15% de carbonato de cálcio.

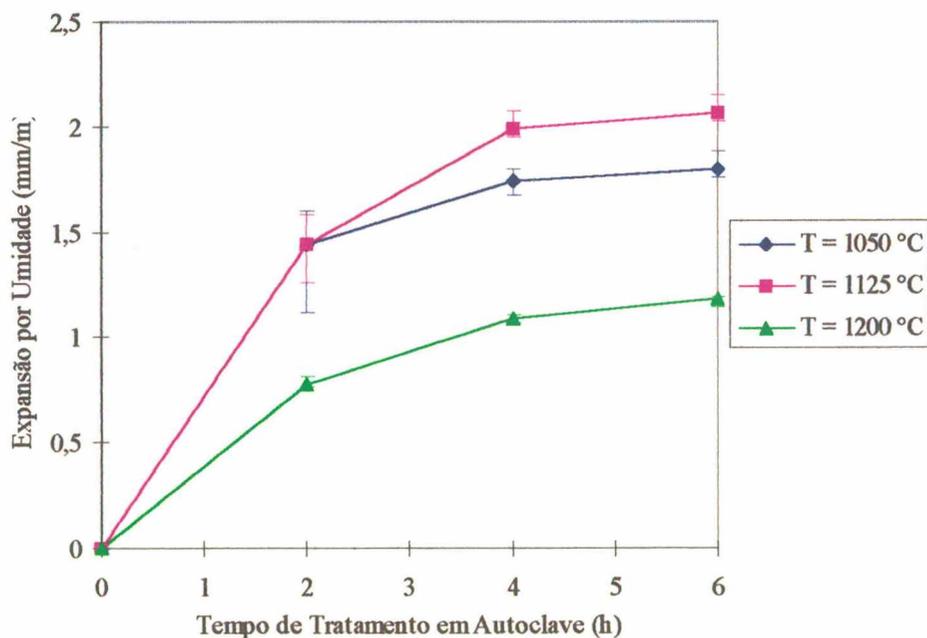


Figura 5.24 - Efeito do tempo de tratamento em autoclave na expansão por umidade dos corpos de prova obtidos do material contendo 5% de carbonato de magnésio.

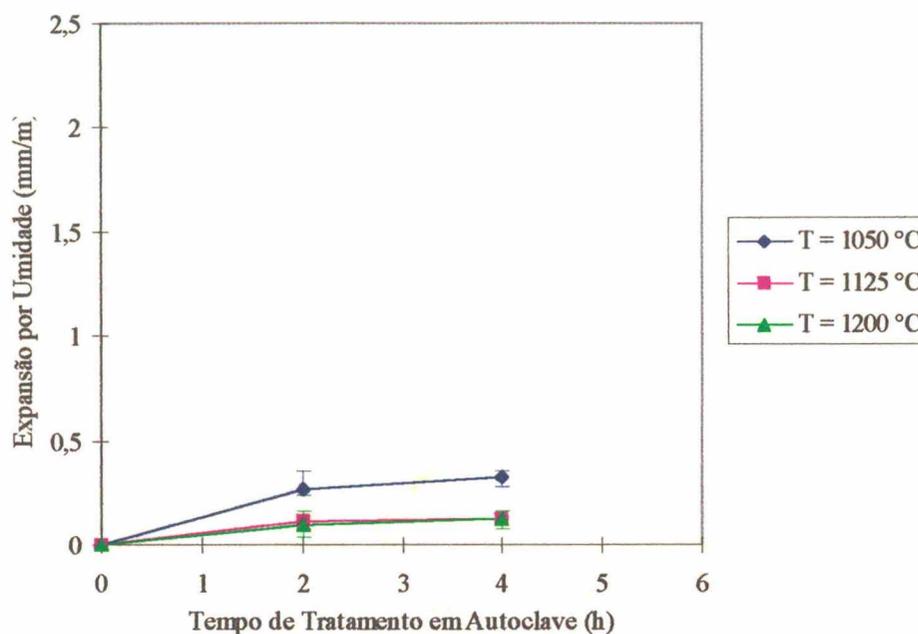


Figura 5.25 - Efeito do tempo de tratamento em autoclave na expansão por umidade dos corpos de prova obtidos do material contendo 15% de carbonato de lítio.

Para todas as composições e temperaturas de queima apresentadas observa-se a mesma forma característica da curva. De acordo com o apresentado no item 3.5, uma maior velocidade no aumento da expansão ocorre nas primeiras horas em autoclave. Nas horas seguintes ocorre uma diminuição na taxa do aumento da expansão, em função do tempo de tratamento. Após 6 horas em autoclave, não se observa uma tendência à estabilização da expansão das demais composições, a não ser para a composição contendo 15% de carbonato de lítio, nas duas maiores temperaturas de queima (Figura 5.25). Nestas, percebe-se, que já após 2 horas em autoclave, não ocorreu um aumento significativo da expansão por umidade dos corpos de prova, tanto para a temperatura de queima de 1200°C, quanto para a temperatura de 1125°C. Estas duas últimas curvas apresentam comportamentos muito semelhantes e valores de expansão quase coincidentes. A pequena inclinação da curva, na parte inicial, revela pouca quantidade de fase amorfa hidratável.

Observa-se também, em todas as composições analisadas, principalmente para as duas primeiras horas em autoclave, uma menor inclinação da curva (indicando uma menor taxa de

aumento da expansão) para os corpos queimados a 1200°C. Este efeito é mais evidente para a composição contendo 15% de carbonato de cálcio (Figura 5.23), na qual se observa uma menor inclinação da curva ($T = 1200^{\circ}\text{C}$), durante todo o período de tratamento em autoclave. Como foi visto, as fases amorfas são consideradas as responsáveis pela rápida expansão inicial que se observa em peças ensaiadas em autoclave. As considerações acima, portanto, levam a concluir que uma menor inclinação da curva, na sua fase inicial, se dá devido a uma menor quantidade de fase amorfa na constituição mineralógica dos corpos de prova queimados na temperatura de 1200°C, em relação aos corpos queimados nas temperaturas mais baixas.

5.3.2. Efeitos da composição química e da temperatura de queima na expansão por umidade dos corpos de prova

Os efeitos da composição química e da temperatura podem ser melhor observados nas figuras 5.26 a 5.28, onde a expansão por umidade, ocorrida em 4 horas de tratamento em autoclave, é demonstrada em função da percentagem de carbonato na composição da massa, para as três temperaturas de queima (Figuras 5.26 e 5.27) e em função da temperatura de queima (Figura 5.28).

Na Figura 5.26 observa-se uma diminuição da expansão por umidade com o aumento do teor de CaCO_3 . Valores consideravelmente mais baixos para a expansão foram obtidos para a temperatura de queima de 1200°C. Para as temperaturas de 1050°C e 1125°C os resultados de expansão por umidade foram quase coincidentes; de fato, suas constituições mineralógicas não apresentaram diferenças significativas, como pode ser observado na Figura 5.6.

Uma menor expansão por umidade para a temperatura de queima de 1200°C pode ser entendida com base na evolução das fases constituintes dos corpos de prova durante a queima. O aumento da temperatura favorece a formação de fases cristalinas, como a mulita e anortita (um feldspato cálcico), evidenciadas nos difratogramas das Figuras 5.5 e 5.6. A mulita e a anortita são fases cristalinas que não contribuem para a expansão por umidade. Estas fases são formadas a partir da metacaulinita, sendo assim, é de se esperar que os corpos de prova com maior teor destas fases cristalinas, apresentem menor quantidade de metacaulinita residual, fase amorfa e hidratável, resultando numa menor expansão por umidade.

Analisando-se as diferenças na constituição mineralógica dos extremos na figura 5.26, ou seja, dos corpos contendo 0% de CaCO_3 (Figura 5.5) e dos corpos com 15% de CaCO_3

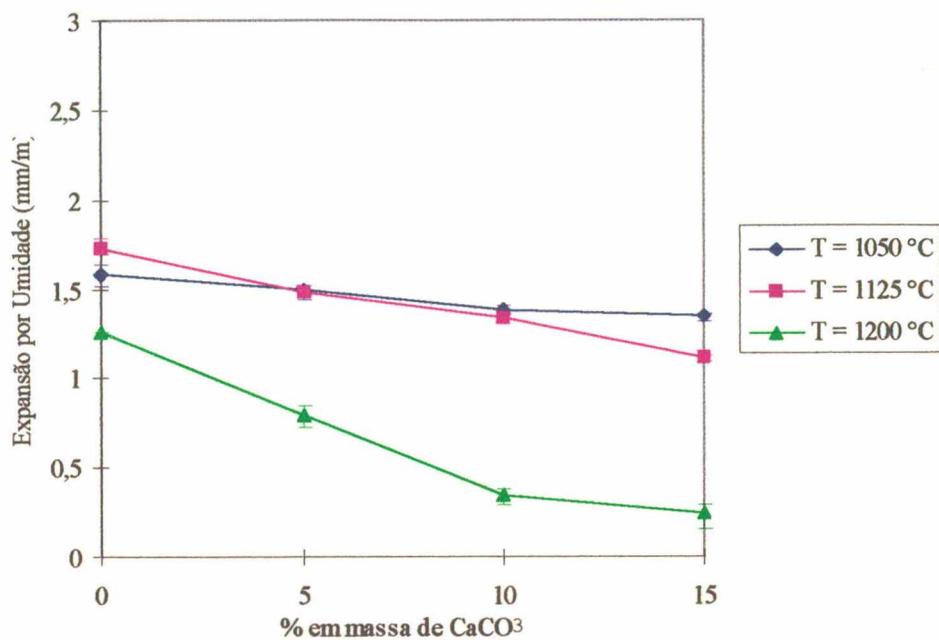


Figura 5.26 - Efeito da adição de CaCO_3 na expansão por umidade dos corpos de prova.

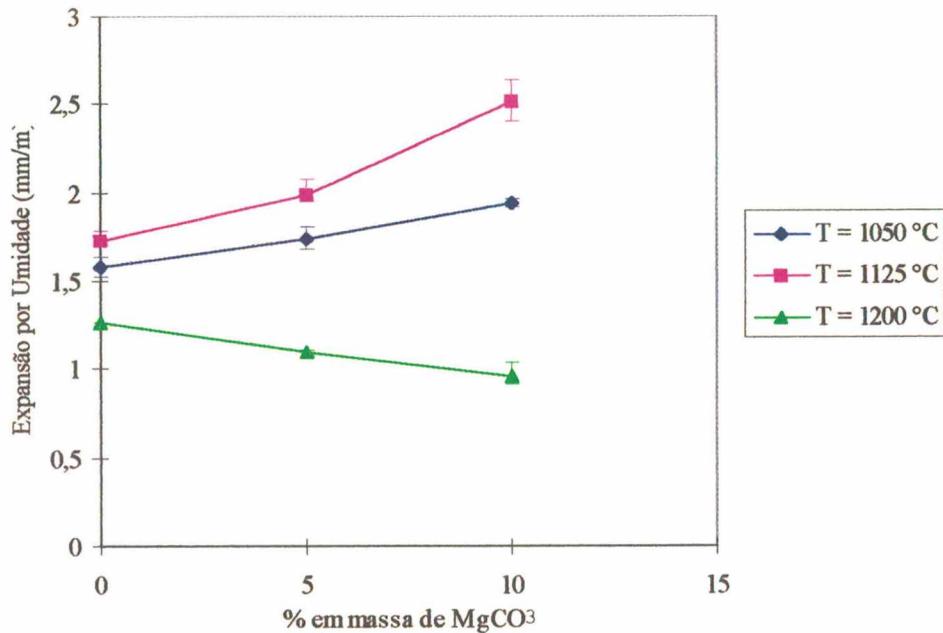


Figura 5.27 - Efeito da adição de MgCO_3 na expansão por umidade dos corpos de prova.

(Figura 5.6), constata-se nestes últimos a presença da fase cristalina anortita. Esta fase constitui uma diferença significativa na constituição dos corpos de prova das duas composições, assim sendo, é provável que a causa de uma menor expansão para os corpos de prova contendo porcentagens crescentes de carbonato, reside no aparecimento desta fase. Trata-se de uma fase cristalina estável, formada a partir da reação da metacaulinita com o óxido de cálcio, e que não contribui para a expansão por umidade. Uma maior proporção desta fase, em relação aos outros constituintes também observa-se para os corpos sinterizados a 1200°C, que obtiveram uma redução bem pronunciada da expansão, em relação aos corpos sinterizados nas outras temperaturas. Estes, por sua vez, apresentam pouca diferença na quantidade da fase anortita e, semelhantemente, uma menor diferença na sua expansão por umidade.

Através dos resultados dos ensaios de retração linear, absorção d'água e resistência à flexão e da análise microestrutural, concluiu-se que houve menor formação de fase líquida no material contendo CaCO_3 do que no material sem conteúdo de carbonatos. A fase líquida, rica em SiO_2 , formada na sinterização é responsável pela presença de fase vítrea na constituição final do corpo de prova, que contribuirá para uma maior expansão por umidade. Uma menor formação de fase líquida, bem como uma maior formação de fases cristalinas cálcicas contribuem para uma menor expansão por umidade nos corpos contendo CaCO_3 . A presença de gehlenita, portanto, não teve a influência de aumentar a expansão por umidade como o esperado, segundo referências bibliográficas (item 3.3.2).

Na figura 5.27 estão apresentados os resultados da expansão para corpos contendo carbonato de magnésio. Com exceção dos corpos queimados a temperatura de 1200°C, onde observa-se uma diminuição da expansão com o aumento do teor de carbonato, os demais apresentam o comportamento contrário, ou seja, um aumento na expansão por umidade à medida que aumenta o teor de MgCO_3 . Valores mais altos de expansão foram obtidos para a temperatura de queima de 1125°C e mais baixos para a temperatura de queima de 1200°C. Nos difratogramas da Figura 5.5 e da Figura 5.7, observa-se que a diferença entre os difratogramas do material sem conteúdo de carbonatos e o material contendo MgCO_3 é, essencialmente, a presença de periclásio neste último, indicando uma provável relação entre a presença de MgO e a expansão por umidade nos corpos de prova contendo MgCO_3 .

O periclásio apresenta, ele próprio, uma expansão característica, ao reidratar-se formando hidróxido (brucita - $\text{Mg}(\text{OH})_2$), conforme revelado nos difratogramas da Figura 5.9. Através dos ensaios complementares, conclui-se que o comportamento crescente da expansão

por umidade nos corpos de prova com adição de carbonato de magnésio é devido, também, a uma maior formação de fase vítrea nestes corpos, além do fato de que o óxido de magnésio tenha permanecido sem se combinar com os outros constituintes para formar fases cristalinas e, livre, para hidratar-se formando hidróxido. Uma diminuição da expansão por umidade com o aumento do teor de $MgCO_3$, para a temperatura de queima de $1200^\circ C$, pode ser explicada por uma maior proporção da fase cristalina mulita e o consumo de MgO na formação de safirina nos corpos sinterizados a esta temperatura. O mesmo não acontece para os corpos queimados nas duas outras temperaturas, onde não se observa a presença de safirina e os picos da fase mulita não evidenciam uma diferença significativa na quantidade desta fase presente.

A Figura 5.28, demonstra a variação da expansão por umidade com a temperatura de queima e ilustra uma comparação da expansão entre os corpos de quatro formulações. Para quaisquer das temperaturas de queima, os corpos contendo Li_2CO_3 apresentaram uma menor expansão por umidade, seguidos dos corpos contendo $CaCO_3$.

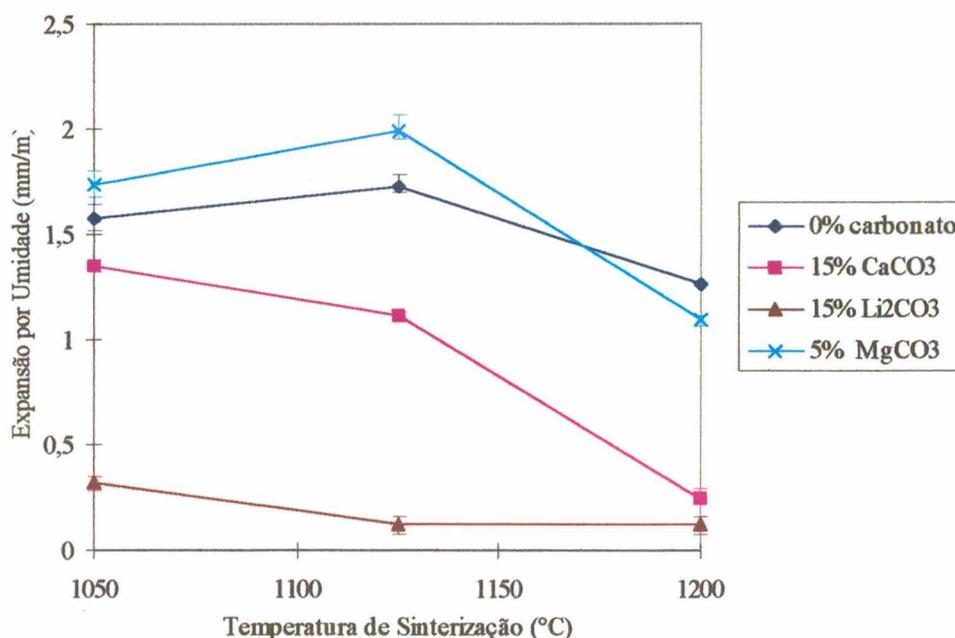


Figura 5.28 - Efeito da temperatura de queima na expansão por umidade dos corpos de prova.

A constituição mineralógica dos corpos contendo 15% de carbonato de lítio (Figura 5.8) apresenta fases cristalinas na forma de aluminossilicatos de lítio, indicando a influência da presença destas fases na baixa da expansão por umidade nestes corpos. Para as demais composições, ocorre uma diminuição da expansão por umidade para a temperatura de queima

de 1200°C. A 1125°C, entretanto, ocorre uma elevação da expansão para as curvas referentes a 0% de carbonatos e 5% de $MgCO_3$. Com base na bibliografia consultada [27], sugere-se que esta maior expansão na temperatura intermediária é devido à formação de fase vítrea. Esta hipótese concorda com os resultados de retração linear, absorção d'água, resistência à flexão e análise microestrutural, que indicaram uma menor porosidade e, portanto, uma formação de fase líquida mais acentuada para os materiais sem conteúdo de carbonatos e com adição de $MgCO_3$.

Os materiais contendo $CaCO_3$ e Li_2CO_3 apresentaram um comportamento decrescente da expansão por umidade com o aumento da temperatura, não ocorrendo a elevação a 1125°C. Nestes corpos ocorreu pouca formação de fase vítrea, conforme indicado na análise microestrutural e nos ensaios complementares de absorção d'água, retração linear e resistência à flexão. Portanto, em corpos que formaram fase vítrea em maior quantidade entre 1125 e 1200°C, a expansão foi maior para a temperatura de queima de 1125°C, indicando a influência da fase vítrea na expansão por umidade. Para avaliar de forma mais precisa a influência da fase vítrea, por meio da inclinação da curva em função do tempo de tratamento em autoclave, são necessárias mais horas de tratamento. Neste trabalho, realizou-se até 6h de tratamento em autoclave, insuficiente para analisar a zona final da curva, influenciada pela presença de fase vítrea.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1. CONCLUSÕES

Com respeito às influências dos parâmetros estudados na expansão por umidade dos corpos de prova ensaiados, pode-se concluir:

- A expansão por umidade está intimamente relacionada com a constituição mineralógica dos corpos de prova.
- Um aumento nos teores de carbonato de cálcio na constituição da massa cerâmica proporciona uma diminuição da expansão por umidade à medida que favorece a formação de fases cristalinas de aluminossilicatos cálcicos e uma menor formação de fase vítrea.
- O carbonato de magnésio provoca um aumento da expansão por umidade ao permanecer na forma de periclásio, sofrendo hidratação para formar hidróxido de magnésio.
- A adição de carbonato de lítio influencia uma pronunciada redução da expansão por umidade, ao ocorrer formação de fases cristalinas, quando comparada a adição de outros carbonatos.
- Altas temperaturas de queima determinam menor expansão por umidade, à medida que favorecem uma maior formação de fases cristalinas.
- Corpos sinterizados em faixas de temperatura de maior formação de fase vítrea apresentam maior expansão por umidade.

6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:

- O problema da expansão por umidade se torna mais preocupante na queima em ciclos rápidos devido ao tempo insuficiente para as reações de alta temperatura se completarem. Neste trabalho, foram avaliados os efeitos da composição química e da temperatura de queima. O parâmetro tempo de queima certamente influenciará a constituição mineralógica e, conseqüentemente, a expansão por umidade do produto sinterizado, merecendo, portanto, um estudo de seus efeitos sobre este fenômeno.

- Os carbonatos de cálcio e lítio apresentaram efeitos positivos sobre a diminuição da expansão por umidade. Sugere-se que adições controladas destes dois carbonatos, simultaneamente, sejam estudadas e testadas em composições de azulejos para monoqueima, visando aliar baixa expansão por umidade com adequado controle dimensional.

- É de interesse avaliar a influência dos diversos parâmetros estudados neste trabalho em composições comerciais, acompanhando as reações e transformações térmicas que ocorrem na presença de impurezas e outras adições como, por exemplo, feldspatos e óxidos fundentes e sua influência na expansão por umidade destes produtos.

- Para avaliar a verdadeira influência de fases vítreas e amorfas na expansão por umidade seria necessário realizar um trabalho quantificando, precisamente, a presença destas fases em corpos de prova posteriormente submetidos a ensaios de expansão, além de realizar sucessivos ensaios em autoclave, de modo a obter curvas de expansão com zonas de atuação dos diferentes mecanismos bem definidas.

- O uso de carbonato de magnésio é de interesse na formulação de massas cerâmicas para revestimentos de monoqueima, em substituição ao carbonato de cálcio, devido à sua baixa temperatura de decomposição. Um estudo sobre aditivos, ou processamento, que possam induzir a reação do óxido de magnésio para formar aluminossilicatos na queima, levando a uma melhoria de propriedades como retração linear e expansão por umidade, pode viabilizar sua utilização na composição de azulejos para monoqueima.

7. REFERÊNCIAS:

- [1] Lemos, A.; “Revestimentos Cerâmicos”; Anuário Brasileiro de Cerâmica, p. 31-36, 1996.
- [2] Medeiros, Heloisa; “Rumo ao mundo”; Técnica, nº 8, p. 11-16, 1994.
- [3] Ioshimoto, E.; “Incidência de manifestações patológicas em edificações habitacionais”; Tecnologia de Edificações, São Paulo, IPT, vol. 2, p. 109-112, 1985.
- [4] Dal Molin, D. C. C.; “Fissuras em estruturas de concreto armado: análise das manifestações típicas e levantamento de casos ocorridos no Estado do Rio Grande do Sul”; Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, Escola de Engenharia, 1988.
- [5] Geyer, R. M. T.; “Influência do choque térmico na aderência de azulejos ao substrato”; Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 1994.
- [6] Chiari, L.; Oliveira, C. J.; Silva Monteiro, C.; Vergueiro Forjaz, N.; Boschi, A. O.; “Expansão por Umidade - Parte I: O Fenômeno”; Cerâmica Industrial, 01(01), p. 06-13, mar/abr, 1996.
- [7] Schurecht, H. G.; Pole, G. R.; “Effect of water in expanding ceramic bodies of different compositions”; J. Amer. Ceram. Soc., 12 [9], p. 596-604, 1929.
- [8] Waters, E. H.; Hosking, J. S.; Hueber, H. V.; “Tests for Potential and Past Moisture Expansion of Ceramic Building Units”; ASTM Bulletin, p. 55-59, abril, 1960.
- [9] Enrique, J.; Beltrán, V.; Negre, P.; Feliú, C.; “Acuerdo esmalte-soporte (VI). Determinación de la resistencia al cuarteo de piezas cerámicas.”; Técnica Cerámica, nº 183, p. 282-297, 1990.
- [10] Bowman, R.; “The Importance of Kinetics of Moisture Expansion”; Cer. Acta., 5, n. 4-5, p. 37-60, 1993.
- [11] Mibielli, J. G.; “Estudo da Aderência de Revestimentos Cerâmicos Externos”; Dissertação de Mestrado em Engenharia de Construção Civil, UFSC, Florianópolis, 1994.
- [12] Bowman, R.; Westgate, P.; “Moisture Expansion Kinetics as a Function of Conditioning”; CSIRO Division of Building, Construction and Engineering, extraído de <http://www.infotile.com/teehpapers/31mexaus.html> (INTERNET), 1995.

- [13] Hill, R. D.; "The Rehydration of Fired Clay and Associated Minerals", *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 52 [11], p. 589-613, 1953.
- [14] Kingery, W. D.; Bowen, H. K.; Uhlmann, D. R.; "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons Inc., 2^a ed., New York, 1976.
- [15] Papargyris, A. D.; Botis, A. I.; Papapolymerou, G.; Spiliotis, X.; Kasidokis, D.; *Thermal Analysis of Brick Clays; American Ceramic Society Bulletin*; Vol. 73, n° 12, 12/1994.
- [16] Grim, R. E.; "Clay Mineralogy"; Mc Graw Hill Book Company, 2^a ed., New York, 1968.
- [17] Millot, G.; "Geology of Clays"; Chapman & Hall, London, 1970.
- [18] Souza Santos, P.; "Ciência e Tecnologia de Argilas", vol 1., Edgard Blücher Ltda., 2^a ed., São Paulo, 1989.
- [19] Amoros, J. L.; Barba, A.; Beltran, V.; "Estructuras Cristalinas de Los Silicatos Oxidos de Las Materiais Primas Ceramicas"; AICE (Asociacion de Investigation de Las Industrias Ceramicas), 1^a ed., 1994.
- [20] Ernst, W. G.; "Minerais e Rochas"; Edgar Blücher Ltda., São Paulo, 1988.
- [21] Van Vlack, L. H.; "Propriedadēs dos Materiais Cerâmicos", Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1973.
- [22] Volf, M. B.; "Chemical Approach to Glass - Glass Science and Technology", Vol 7.; Elsevier Science Publishing Company, Inc., New York, 1984.
- [23] Dana, J. D.; "Manual de Mineralogia"; Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1983.
- [24] Enrique Navarro, J. E.; Amoros Albaro, J. L.; Monzo Fuster, M.; "Tecnologia Ceramica", Vol 1 e 2; Instituto de Química Técnica, Universidade de Valência, 1985.
- [25] Singer, F.; Singer, S. S.; "Industrial Ceramics"; Chapman & Hall, London, 1963.
- [26] Perry, R. H.; Chilton, C. H.; "Manual de Engenharia Química"; Guanabara Dois, 5^a ed., Rio de Janeiro, 1980.
- [27] Young, J. E.; Brownell, W. E.; "Moisture Expansion of Clay Products"; *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 42, n° 12, p. 571-581, 1959.
- [28] Fabbri, B.; "Influence of the production cycle on the formulation and properties of bodies and glazes"; *Ceramic Industries International*, p. 12-15, agosto, 1993.

- [29] International Standardization Organization - ISO 10545; Ceramic Tiles - Test Methods, 1995.
- [30] Smith, A. N.; "Investigations on Moisture Expansion of Porous Ceramic Bodies"; Trans. Brit. Ceram. Soc., 54 (5), p. 300-318, 1955.
- [31] Verduch, A. G.; "Expansión por humedad de los productos cerámicos"; Bol. Soc. Esp. Cerám.; Vol. 4, nº 3, p. 259-284, 1965.
- [32] Reed, J. S.; "Principles of Ceramic Processing"; John Wiley & Sons, Inc., 2nd. ed, 1995.
- [33] "Ceramic Glossary"; The American Ceramic Society, Inc.; Walter W. Perkins Editor, Columbus, Ohio, 1984.
- [34] Bresciani, A.; Spinelli, B.; "Theory and Experimentation on the Moisture Expansion of Wall Tiles", Fourth Euro-Ceramics, vol. 11, p. 231-244.
- [35] Vicenzini, P.; Fiori, C.; La Ceramica, 1/2, 17, 1976.
- [36] Robinson, G. C.; "The Reversibility of Moisture Expansion", Ceramic Bulletin, vol. 64, nº 5, p. 712-715, 1985.
- [37] Cole, W. F.; Banks, P. J.; J. Aust. Ceram. Soc., 27, 77, 1991.
- [38] Zsembery, S.; Sharpe, K.; McDowall, I. C.; Proc. 12th Aust. Ceram. Conf. (Aust. Ceram. Soc., 1986), 327.
- [39] Baldosas Ceramicas; "Determinación de la expansión por humedad", UNE 67-155-85 (EN 155), Madrid, 1988.
- [40] American Standard ASTM C370 - 56. Test Method for Moisture Expansion of Fired Whiteware Products, 1984.

GLOSSÁRIO

álcalis - termo utilizado para referir-se a óxidos de metais alcalinos.

Análise Térmica Diferencial (ATD ou DTA) - técnica quantitativa para determinação da temperatura e da intensidade de reações endo e exotérmicas.

anortita - feldspato plagioclásio (cálcico) de fórmula estrutural $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

autoclave - aparelho que consiste em um recipiente no qual peças podem ser submetidas a uma alta pressão de vapor d'água, utilizado no processo de aceleração da expansão por umidade de peças cerâmicas.

β -espuomeno - aluminossilicato de lítio de fórmula $\text{LiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$.

caulim - argila essencialmente caulínica.

ciclossilicato - silicatos constituídos em redor de anéis de tetraedros SiO_4 , ligados, tendo uma relação $\text{Si}:\text{O} = 1:3$.

cordierita - ciclossilicato de fórmula estrutural $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$. Sistema ortorrômbico. Tem baixo coeficiente de expansão térmica e alta resistência ao choque térmico.

difratometria de raios-X (DRX) - técnica de análise mineralógica, utiliza-se da difração de raios-X para a identificação de fases cristalinas constituintes do material.

dioctaédrica - estrutura de argilominerais em que cerca de duas das três posições na camada octaédrica da metade da célula unitária são ocupadas por cátions.

distância interplanar (ou espaçamento basal) - distância entre as camadas que definem a estrutura cristalina lamelar do argilomineral.

dolomita - carbonato de cálcio e magnésio: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

espinélio - óxido de fórmula geral AB_2O_4 , onde A é um íon divalente (Fe^{+2} , Mg, Cu, Mn) e B é um íon trivalente (Cr^{+3} , Fe^{+3} , Al). Composto complexo cristalino de estrutura hexaoctaédrica, pode ser do tipo normal (cada A é rodeado por 4 O e cada B por 6 O) ou inverso (algumas posições de A são ocupadas por B e vice-versa).

fase - parte estruturalmente homogênea de um sistema material.

filossilicato - silicatos cuja estrutura é predominantemente constituída de folhas silício-oxigênio estendidas indefinidamente, relação Si:O = 2:5.

fluência - deformação ou escoamento sob tensão que ocorre nos materiais, relacionado ao tempo de permanência da solicitação (tensão).

forças de Van der Waals - tipo de ligação atômica decorrente das atrações originadas em dipolos elétricos no interior do material. São fracas (energia de ligação da ordem de 10 kcal/mol) e, por serem polares, direcionais.

fundente - óxido que forma eutético com substância de fusão à temperatura mais alta, utilizado como forma de reduzir a temperatura de fusão desta substância.

glicolamento - impregnação de glicol entre as camadas da estrutura do argilomineral, visando sua identificação diferenciada por difratometria de raios-X.

gehlenita - fase cristalina obtida da reação, a alta temperatura, entre CaO, SiO₂ e Al₂O₃, de fórmula estrutural (2CaO.Al₂O₃.SiO₂).

grãos - cristais individuais de uma microestrutura.

gretamento - fissuras que aparecem na superfície esmaltada do revestimento cerâmico.

ligação covalente - tipo de ligação atômica que envolve compartilhamento mútuo de dois elétrons por átomos adjacentes (energia de ligação da ordem de 100 kcal/mol).

ligação iônica - tipo de ligação atômica onde íons positivos e negativos de átomos carregados são atraídos por forças de Coulomb (energia de ligação da ordem de 100 kcal/mol).

maturação - termo referindo-se ao processo de unificação das partículas de esmalte, ao comportarem-se como líquido viscoso, em certa etapa do ciclo de queima, para originar uma cobertura homogênea e impermeável após o resfriamento (superfície vidrada).

microscopia eletrônica de varredura (MEV) - técnica de microscopia que utiliza um feixe de elétrons que varre a superfície e causa a emissão de elétrons observáveis e que definem a morfologia da superfície analisada.

microestrutura - estrutura apresentando heterogeneidades que podem ser observadas ao microscópio.

monoqueima - processo produtivo de revestimentos cerâmicos que consiste em sinterização do suporte e esmalte em uma única etapa.

monoporosa - designação comum do azulejo, revestimento cerâmico poroso obtido por processo de monoqueima.

mulita - nesossilicato de fórmula aproximada $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, com 72% de Al_2O_3 , em massa. Sistema cristalino ortorrômbico, no microscópio aparece como cristais longos em forma de prisma. É constituinte comum nos corpos cerâmicos queimados, como resultado das transformações térmicas dos argilominerais.

periclásio - óxido de magnésio (MgO).

polimórficos - estruturas diferentes possuindo composições idênticas são, variadamente, denominadas isômeras, alotrópicas ou polimórficas.

queima - ciclo de aquecimento visando densificação e aumento da resistência de peças cerâmicas, engloba perda de água, transformações de fase e coalescimento de partículas (ver sinterização).

safirina - fase cristalina obtida da reação entre MgO , SiO_2 e Al_2O_3 , de fórmula estrutural $4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

sílica gel - SiO_2 , sílica não cristalina, sintetizada a partir da condensação do ácido silícico ou, também, pode ser formada pela reação de silicato de sódio com ácido.

sinterização - etapa do processo de queima do revestimento cerâmico, onde ocorre o coalescimento das partículas constituintes e a densificação do material.

suporte - a base argilosa do revestimento cerâmico.

tectossilicato - silicatos constituídos em torno de uma estrutura tridimensional de tetraedros SiO_4 ligados. Relação $\text{Si}:\text{O} = 1:2$.

trioctaédrica - estrutura de argilominerais em que cerca de três das três posições na camada octaédrica da metade da célula unitária são ocupadas por cátions.

vidrado - superfície esmaltada do revestimento cerâmico.

vidro - produto inorgânico de fusão que foi resfriado até atingir condição de rigidez, sem sofrer cristalização.

vitrificação - densificação por redução da porosidade devida à formação de ligações vítreas (formadas a partir da fase líquida) no interior do corpo cerâmico.

zeólitas - silicatos hidratados de Al com Na e Ca e de fórmula aproximada $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. São formadas de cadeias de anéis tetragonais de SiO e AlO_4 ligados por cátions intersticiais. A estrutura contém canais espaçosos por onde pode haver liberação de água sem colapsar a estrutura.