

Previsão do Comportamento de Sinterização de Louça de Mesa para uma Produção Econômica e Efetiva

G. Kaiser^{a*}, E. Moukhina^a, D. Rapp^a, M. Thelen^a

^a *Netzsch Engenharia de Equipamentos, Selb, Alemanha*

*e-mail: gabriele.kaiser@netzsch.com

Resumo

A queima de porcelana compreende uma sequência complexa de processos que incluem desidratação, oxidação de componentes orgânicos, reações químicas, mudanças estruturais e sinterização. Os parâmetros de influência são muitos: qualidade das matérias-primas, sua composição percentual, tamanhos de partícula, distribuições de tamanho, atmosferas, perfis de temperatura, etc. Como os custos de fabricação são frequentemente relacionados à entrada de energia e assim às temperaturas necessárias de queima, a definição do ciclo de queima otimizado (aquecimento e resfriamento) é de grande importância para a produção industrial de artigos de porcelana. As elevadas temperaturas de um ciclo de queima são transferidas ao processo de sinterização e então a porcelana retrai percentualmente devido à solidificação do componente. Neste artigo, um corpo verde de porcelana de mesa padrão foi estudado, primeiramente por dilatométrica e em seguida por avaliação termocinética. Utilizando-se o aplicativo Termokinetics da Netzsch, é possível calcular os perfis de variação de comprimento para qualquer curva temperatura \times tempo, se um modelo descritivo formal da etapa de sinterização é encontrado previamente. Esta operação economiza tempo e trabalho em comparação ao modo clássico de tentativa e erro.

Palavras-chave: dilatométrica, cerâmicas, avaliação termocinética, comportamento de sinterização.

1. Introdução

Idealmente, o objetivo da sinterização é obter a densidade final desejada para a cerâmica na menor temperatura possível. A análise térmica (AT) fornece as técnicas apropriadas para se obter as informações sobre as reações envolvidas no processo de sinterização. Em especial a dilatométrica é um método termo analítico muito bem estabelecido para estudar o fenômeno de variação de dimensão (comprimento).

2. Experimental

2.1. Instrumentação e condições para medição

As medições foram feitas entre a temperatura ambiente e 1300 °C utilizando um dilatômetro de haste do tipo DIL 402 Expedit Classic (Figura 1) da Netzsch a várias taxas de aquecimento e sob atmosfera de ar sintético. O equipamento tem um intervalo de medição de ± 5000 μm , sendo assim adequado para detectar grandes contrações. Adicionalmente, um sistema de análise térmica STA 449 F3 Jupiter foi usado para determinar as alterações de massa e as transições de fase que o corpo verde de porcelana sofre antes da sinterização iniciar. As condições de ensaio foram: taxa de aquecimento de 10 K/min, atmosfera de ar sintético e cadiños de Pt/Rh.

As amostras foram preparadas a partir de uma placa prensada isostaticamente. As amostras para dilatométrica, em formato de tijolos, foram cortadas com faces paralelas planas, com ~ 10 mm de comprimento e com ~ 3 mm de largura das faces. A amostra para o STA foi um pequeno pedaço com massa de 50,1 mg.

Para a análise cinética e simulação da variação de comprimento foi utilizado o aplicativo Netzsch Thermokinetics. Este aplicativo permite determinar um conjunto de parâmetros cinéticos como o número de etapas de reação, tipo de reação, energia de ativação ou ordem de reação, necessários para descrever um efeito térmico em particular.

Com base em um modelo formal computacional de sinterização, pode ser calculado um programa de temperatura otimizado para um dado comportamento do sistema ou, alternativamente, o comportamento do sistema para qualquer novo perfil de temperatura pode ser predito sem a necessidade de testes que consomem tempo.

3. Resultados e Discussão

3.1. Comportamento térmico antes da sinterização

A Figura 2 apresenta o perfil de variação de comprimento de uma dilatométrica conduzida a 10 K/min de taxa de aquecimento. A variação de comprimento relativa do material (%) é mostrada com uma linha sólida azul e a 1ª derivada correspondente é mostrada com uma linha pontilhada azul.

Após um período de expansão, um primeiro degrau é observado a 507 °C (temperatura de início extrapolada), seguido de outros dois degraus a 971 e a 1156 °C. Cada degrau é relacionado a um pico para baixo na correspondente 1ª derivada (dL/dt). Mas apenas o efeito a 550 °C mostra um pequeno pico adicional para cima na derivada a 578 °C (temperatura de pico) que é relacionado provavelmente à transformação $\alpha \rightarrow \beta$ do quartzo livre dentro do corpo de porcelana.



Figura 1. DIL 402 Expedit Classic, especialmente dedicado para medições em cerâmica.

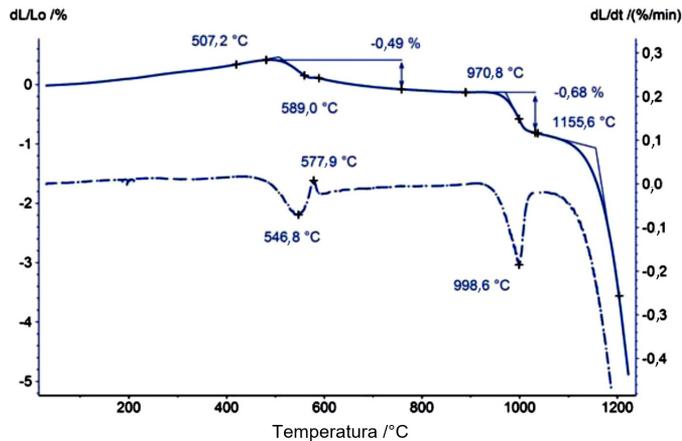


Figura 2. Dilatometria de um corpo verde de porcelana: comprimento da amostra de 10,1 mm; taxa de aquecimento de 10 K/min; atmosfera de ar sintético.

O que acontece por trás destes efeitos torna-se obvio comparando-se os dados de dilatometria com os dados da análise térmica simultânea (STA), conduzida a 10 K/min em atmosfera de ar. Na Figura 3 a variação de massa (%) (ATG, violeta) bem como sua derivada versus tempo (DTG, linha pontilhada preta) e a curva de DSC (verde) desta medida são mostradas em combinação com a curva de expansão (azul) da Figura 2.

Até aproximadamente 405 °C ocorrem vários efeitos endo e exotérmicos, com temperaturas de pico a 204 °C (endo) e a 287 e 348 °C (exo) na curva de DSC, junto com dois degraus distintos de ATG a 124 e 274 °C (picos de DTG) e uma perda de massa total de 0,9%.

Como o experimento foi conduzido em uma atmosfera de ar, há indícios de uma perda de água superficial seguida pela combustão de alguma matéria orgânica (provavelmente ligante).

A 553 °C (pico de DTG) ou 534 °C (temperatura de pico de DSC) ocorre a perda de massa principal de 7,0%. Isto é reflexo da desidroxilação, ou seja, a perda da água quimicamente ligada da caulinita, o que leva à formação da metacaulinita, junto com uma retração de aproximadamente 0,5%. A transição do quartzo ($\alpha \rightarrow \beta$) quase não é visível na análise por STA. Somente aparece como um pequeno ombro na curva de DSC a 577 °C^[1].

Os picos a 996 °C (DSC, temperatura de pico) ou 999 °C (dL/dt, temperatura de pico) são relacionadas ao colapso estrutural da metacaulinita e formação de uma fase espinélio do tipo $Al_2O_3 \gamma$ ^[2]. A reação é relacionada a uma retração de quase 0,7%.

A completa fusão do feldspato (a 1100 °C), a reação entre o espinélio e o SiO_2 para formar a mulita primária (2:1) a 1150 °C bem como a formação da mulita secundária (3:2) a 1200 °C^[1] são sobrepostas pela sinterização da massa porcelânica que se inicia rapidamente acima de 1000 °C.

3.2. Modelagem dos dados de retração (sinterização)

Para estudar o comportamento de sinterização em maior detalhe, o mesmo material foi analisado por dilatometria sob condições variáveis: aquecimento a 0,5, 1, 2, 5 e 10 K/min, respectivamente, cada taxa seguida por um patamar isotérmico de 3 h. Também foi utilizado um programa de temperatura mais complexo: 930 °C a 10 K/min, isoterma a 930 °C por 30 min, 1080 °C a 0,5 K/min e finalmente 1200 °C a 0,1 K/min.

As variações de comprimento resultantes, a partir do comportamento do material acima de 850 °C, são mostradas

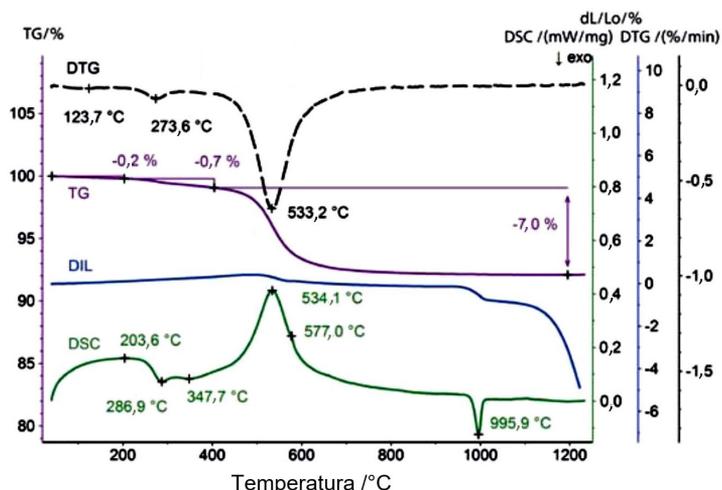


Figura 3. Comparação entre os resultados de dilatometria (da Figura 2) e de STA durante aquecimento a 1230 °C; taxa de aquecimento de 10 K/min, atmosfera de ar sintético.

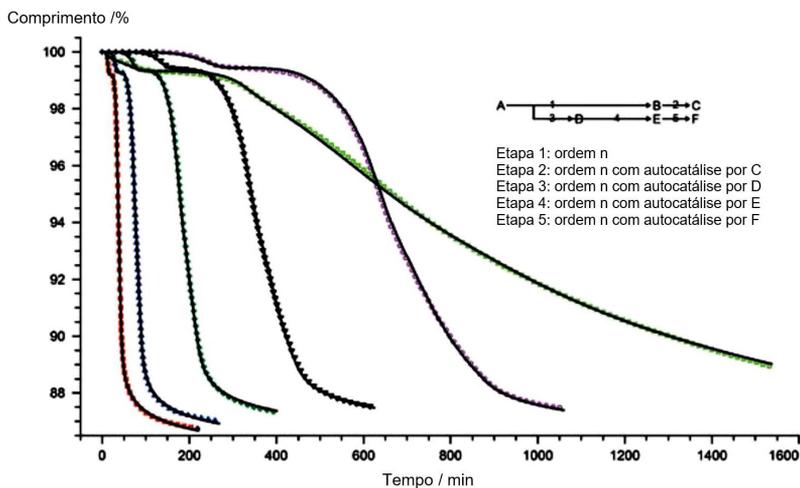


Figura 4. Comparação entre os dados medidos originalmente para o corpo porcelânico verde (medições ao ar a diferentes taxas de aquecimento, símbolos coloridos) e as curvas de aproximação (linhas sólidas pretas) calculadas com o aplicativo Netzsch Thermokinetics. Comprimentos das amostras: 10,01, 10,02, 10,04, 9,99 e 9,98 mm; taxas de aquecimento para a parte dinâmica: 10 (vermelha), 5 (azul), 2 (verde), 1 (preta) e 0,5 K/min (magenta), programa de temperatura complexo (verde claro).

na Figura 4 (símbolos coloridos). Os últimos pontos das medições individuais não estão na mesma base de variação de comprimento. O fato de que os níveis de retração são dependentes das taxas de aquecimento indica provavelmente a ocorrência de reações competitivas.

Com base nas medições, a avaliação cinética foi feita utilizando-se o aplicativo Netzsch Thermokinetics. O resultado pode ser visto na Figura 4 (linhas sólidas pretas). Os gráficos mostram uma excelente concordância dos dados experimentais (símbolos) com as curvas calculadas. O melhor acordo foi obtido pelo uso de uma reação de cinco etapas, consistindo de uma combinação de ordem n com autocatálise + ordem n. O coeficiente de correlação obtido foi de 0,99993.

A ideia do aplicativo Thermokinetics é encontrar um modelo formal do progresso da reação que depois possa ser usado para simulação, i.e., o sinal para programas de temperatura livremente selecionáveis ou – vice-versa – para otimizar os perfis de temperatura para um determinado objetivo.

Quanto mais amplo é o campo de temperatura e tempo usado para o cálculo da base, mais ‘universal’ é a solução. Esta é a razão pela qual a maioria das medições dinâmicas (a uma taxa de aquecimento constante) são incluídas. Também são possíveis medições isotérmicas a distintos valores de temperatura ou uma combinação de medições isotérmicas e dinâmicas.

Com tal modelo cinético, e com os parâmetros cinéticos correspondentes como energia de ativação, ordem de reação, etc., é possível simular processos de sinterização controlados por taxa (Figura 5). A informação que pode ser derivada destes experimentos pode auxiliar a encontrar as condições ideais de densificação e assim minimizar o atrito interno dentro da cerâmica.

3.3. Definição de uma taxa de retração: cálculo do programa de temperatura

A Figura 5 mostra o resultado da simulação RCS (sinterização controlada por taxa), baseada no modelo mostrado na Figura 4, para uma taxa de retração alvo de 0,05%/min. Usando-se um intervalo de taxa de aquecimento/resfriamento entre -10 e +50 K/min, como limite de cálculo, o primeiro pequeno degrau de retração, que pertence à formação da fase espinélio Al_2O_3 do tipo γ não pode ser totalmente

impedida, mas a sinterização por si ocorre suavemente de modo linear.

O programa de temperatura calculado adequado é mostrado em vermelho. Após um período rápido de aquecimento, há uma parte intermediária na qual a temperatura aumenta lentamente, seguida de uma parte final que mostra um novo aumento na taxa de aquecimento.

3.4. Definição do programa de temperatura: cálculo do sinal de variação de comprimento

A Figura 6 mostra a previsão do comportamento de variação de comprimento para a amostra de porcelana, com base no modelo mostrado na Figura 4, usando um programa de temperatura similar à primeira parte do perfil de queima rápida convencional [3].

Iniciando a 850 °C (pois esta temperatura foi o início da avaliação cinética), o material foi inicialmente aquecido até 900 °C a 22 K/min. Em seguida, até 1000 °C a 10 K/min,

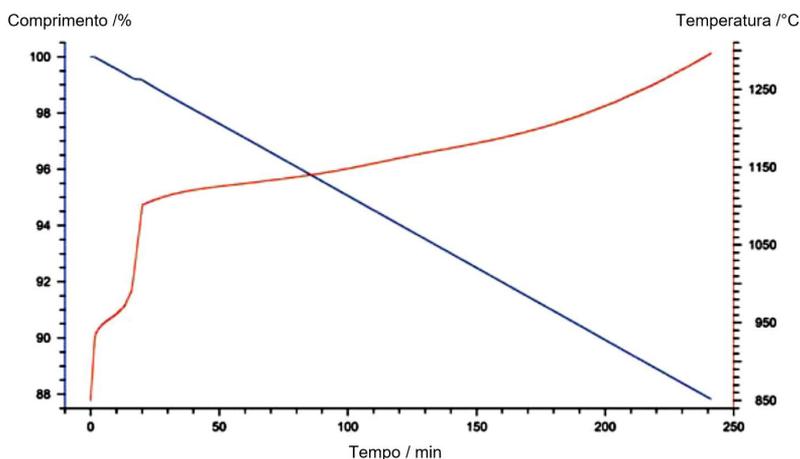


Figura 5. Simulação RCS. Cálculo de um programa de temperatura adequado para uma taxa de retração constante de 0,05%/min (com base no modelo cinético da Figura 4).

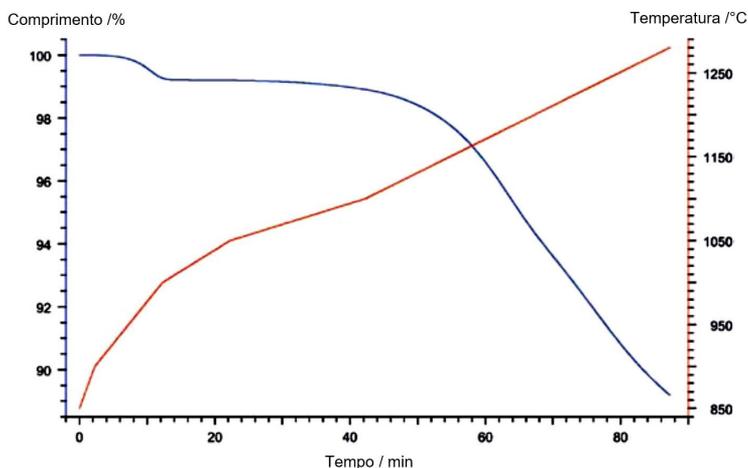


Figura 6. Cálculo do sinal de variação de comprimento para um dado programa de temperatura (com base no modelo cinético da Figura 4).

seguido de duas etapas de aquecimento adicionais a 5 K/min até 1050 °C e finalmente até 1280 °C a 4 K/min. Em comparação ao gráfico da Figura 4, é obvio que a sinterização ainda não finalizou após 88 min.

4. Conclusão

Os métodos de análise térmica, em particular a análise térmica simultânea (STA) e a dilatométrica (DIL), são ferramentas poderosas para caracterizar o comportamento de queima de cerâmicas como porcelanas para produção de louça de mesa. Em combinação com o aplicativo Netzsch Thermokinetics para avaliação das curvas de retração, é possível obter a informação necessária para otimizar o processo de sinterização para se obter produtos finais de alta qualidade, fabricados de um modo altamente econômico.

Agradecimentos

Os autores agradecem seu colega Dr Michael Schöneich pelos resultados de STA apresentados na Figura 3.

Referências

- [1] HEIMANN, R. B. Classic and advanced ceramics: From fundamentals to applications. Weinheim 2010, 92.
- [2] SONUPARLAK, B.; SARIKAYA, M.; AKSAY, I.A.: Spinel phase formation during the 980 °C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series. J. Amer. Ceram. Soc. 70 (1987) [11] 837–842.
- [3] ANEZIRIS, Ch.G.; PAUL, C.: Optimierung der Scherbenentgasung und Glasuroberflächenqualität unter Einmalschnellbrandbedingungen von Porzellan. Poster Technical University of Freiberg/DE, Institute for Glass and Ceramics.