

Expansão por Umidade

Parte I: O Fenômeno

Luciane Chiari¹, Celso Joaquim de Oliveira², César da Silva Monteiro²,
Nicolau de Vergueiro Forjaz² e Anselmo Ortega Boschi¹

(1) Universidade Federal de São Carlos - Depto. de Engenharia de Materiais
Caixa Postal 676 - CEP 13.565-905 - São Carlos - SP

(2) Cerâmica Porto Ferreira S.A. Av. 24 de Outubro n° 1 - CEP 13.661-970 - Porto Ferreira - SP

RESUMO

Uma revisão da literatura sobre expansão por umidade é apresentada com a finalidade de identificar as variáveis da composição da massa e do processamento que influenciam este fenômeno.

MOISTURE EXPANSION

PART I: THE PHENOMENA

A review of the literature on moisture expansion is presented aiming towards identifying the composition and processing variables that affect this phenomena.

INTRODUÇÃO

Expansão por umidade (EPU) é o termo técnico utilizado para designar a expansão sofrida por alguns materiais cerâmicos quando em contato com a água na forma líquida ou de vapor. Essa expansão geralmente ocorre lentamente e é relativamente pequena. Mesmo assim pode levar ao gretamento do vidro 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 e dessa forma, levar ao destacamento. No caso dos tijolos pode levar ao aparecimento de trincas.

Uma vez que praticamente todos os revestimentos cerâmicos apresentam uma certa expansão por umidade, foram estabelecidos limites considerados aceitáveis para as características de cada um dos componentes utilizados no assentamento, as juntas, os rejuntas, as argamassas colantes e os próprios revestimentos. Se o assentamento for feito corretamente e cada um desses componentes desempenhar o seu papel adequadamente não mais teremos que nos preocupar com problemas tais como, por exemplo, o destacamento de revestimentos, que denigrem a imagem desses produtos junto ao usuário. Os limites considerados aceitáveis estão sendo colocados na forma de normas técnicas e cabe a cada fabricante cumpri-los, pois o benefício de um, neste caso, é o benefício de todos.

Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi contribuir para o domínio da expansão por umidade. Acreditando que a única maneira de se manter a EPU sob controle é através do entendimento dos mecanismos que levam a esse fenômeno, foi realizada uma ampla revisão da literatura, que é apresentada na Parte I deste trabalho. Na Parte II são apresentados resultados experimentais obtidos em nossos laboratórios.

UM BREVE HISTÓRICO

Em 1926 a expansão por umidade (EPU) foi apontada pela primeira

vez como uma das causas do gretamento do vidro de cerâmicas brancas (1). Em 1954 McBurney (2) publicou um artigo atribuindo as falhas estruturais de três construções a EPU. Em 1955 Smith (3) introduziu, pela primeira vez, a teoria de que a EPU era causada pelo abaixamento da energia superficial dos corpos quando a umidade era adsorvida à sua superfície. No mesmo artigo Smith ainda apresentava evidências experimentais que confirmavam a sua teoria. Em 1959 Young e Brownell (4) publicavam um artigo complementando o de Smith.

Muito embora vários outros artigos sobre o tema tenham sido publicados posteriormente os trabalhos de Smith (3) e Young e Brownell (4) são considerados os mais fundamentais. Assim sendo, a revisão aqui apresentada se baseia principalmente nesses dois artigos. Verduch (5) publicou uma excelente revisão sobre o tema em 1965.

Cabe talvez salientar o fato de que 40 anos depois da publicação desses artigos a grande maioria dos ceramistas brasileiros desconhece os mecanismos que levam a EPU, muito embora considerável parte deles conviva diariamente com esse problema.

A ORIGEM DA EXPANSÃO POR UMIDADE

Fundamentos de química de superfície

Toda matéria atrai a matéria, portanto as moléculas no interior de uma gota de água, por exemplo, atraem umas às outras. No interior da gota as forças de atração entre as moléculas se anulam pois, as moléculas vizinhas a uma determinada molécula estão uniformemente distribuídas ao seu redor e a atração exercida por uma molécula é anulada pela de outra do lado oposto. As moléculas na superfície da gota, entretanto, não possuem as moléculas do outro lado para compensar as forças e portanto são todas atraídas para o centro da gota. A compressão exercida pelas moléculas da superfície sobre as moléculas no interior da gota é denominada tensão superficial. (É como se a gota estivesse envolvida por um balão de borracha.) Portanto, quanto maior for a tensão superficial menor será o volume da gota (Figuras 1(a)). É claro que a diminuição do volume da gota também depende da compressibilidade da água e que, se diminuíssemos a tensão superficial, o volume da gota aumentaria.

Nos sólidos as coisas não são muito diferentes. No interior de uma partícula sólida os átomos estão cercados por vizinhos aos quais estão quimicamente ligados. Essas ligações abaixam a energia dos átomos e faz com que eles mantenham uma certa distância uns dos outros. Os átomos na superfície das partículas não possuem todos os vizinhos com os quais gostaria de se ligar e portanto estão em um estado energético mais elevado que os átomos no interior da partícula. Para tentar abaixar sua energia os átomos da superfície interagem, física ou quimicamente, com os do meio no qual a partícula se encontra. A energia resultante dessa interação é conhecida como energia superficial (γ). Ela é expressa como a energia por unidade de área da superfície e depende do meio no qual a partícula se encontra. Portanto, mudando-se o meio no qual uma partícula se encontra, muda-se a sua energia superficial.

A energia da superfície de uma partícula (E) é dada pela equação 1.

$$E = \gamma \cdot A \quad (1)$$

Na natureza tudo tende para o estado mais baixo de energia. Para obedecer a este princípio, os átomos na superfície da partícula comprimem os do interior para diminuir o diâmetro da partícula (d) e, dessa forma, a área da sua superfície ($A = d^2$). Portanto, como em uma gota de água, a superfície de uma partícula sólida também possui uma tensão superficial que comprime os átomos contidos no seu interior. Dessa forma, se a tensão superficial fosse reduzida, por um mecanismo qualquer, a partícula se expandiria. Neste caso o aumento de volume observado seria uma consequência do quanto a tensão superficial diminuiu, da área superficial e do módulo de elasticidade da partícula.

MECANISMOS RESPONSÁVEIS PELA EXPANSÃO POR UMIDADE (EPU)

Em seu trabalho, Smith (3) sugere que o mecanismo através do qual ocorre a expansão por umidade é muito semelhante ao descrito acima, só que neste caso, temos que considerar que a peça cerâmica é

constituída de um grande número de pequenas partículas que se expandem devido ao abaixamento da tensão superficial causado pela adsorção de umidade sobre as suas superfícies (Figura 1(b)). Pelo exposto acima fica claro que há basicamente duas variáveis envolvidas na expansão por umidade:

- a tensão superficial e
- a área superficial de um grama de material.

Portanto, o ceramista que queira diminuir a expansão por umidade de seus produtos deve evitar a presença, no produto queimado, de fases cerâmicas:

- com elevadas tensões superficiais e superfícies específicas,
- que apresentem um considerável abaixamento da tensão superficial quando umidade é adsorvida em sua superfície e
- que possuam baixo módulo de elasticidade.

FASES CERÂMICAS RESPONSÁVEIS PELA EXPANSÃO POR UMIDADE

Em vista do exposto acima e considerando que o módulo de elasticidade das fases cerâmicas apresenta variações relativamente pequenas de uma fase para outra, cabe agora identificar as fases presentes após a queima que apresentam elevadas tensões superficiais e superfícies específicas.

Segundo Smith (3), os corpos cerâmicos são constituídos, após a queima, por três fases:

amorfos

Resultantes da decomposição dos minerais argilosos durante a queima, as fases amorfas tem tudo para apresentar alta EPU, pois possuem alta superfície específica e grande energia superficial.

vítreas

Produzidas, pela fusão parcial das argilas que contém álcalis (principalmente sódio e potássio) em seu estado inicial, as fases vítreas possuem baixa superfície específica e tensão superficial, mas

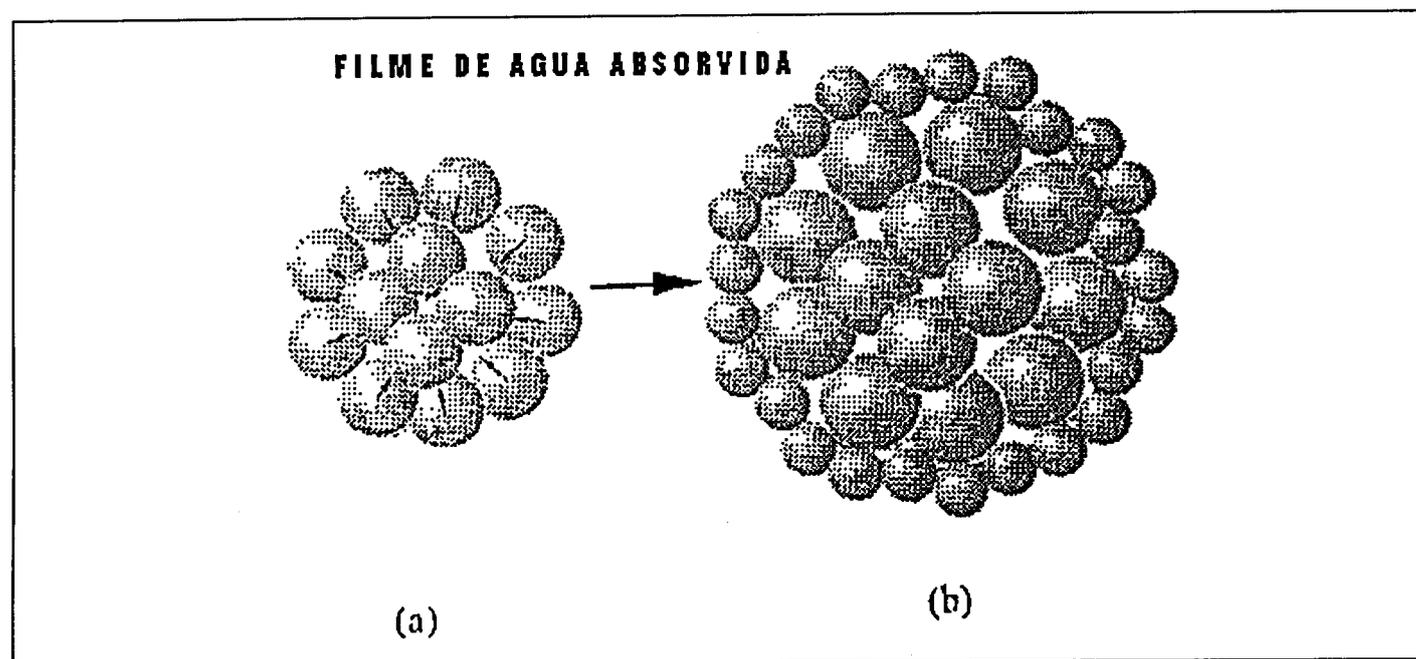


Figura 1: Representação esquemática de uma partícula (a) sob a ação da tensão superficial e (b) quando a adsorção de água reduz a tensão superficial.

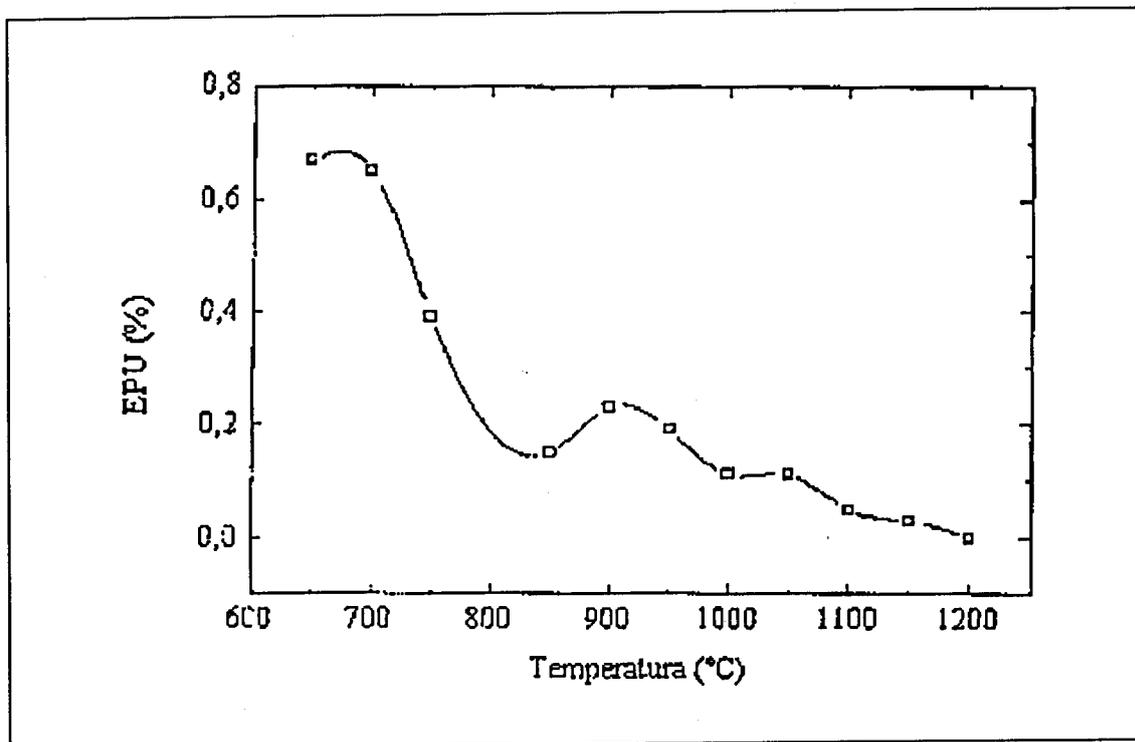


Figura 2: Efeito da temperatura de queima sobre a EPU de uma argila. (adaptado de (4))

em contato com a água desenvolvem uma película superficial com estrutura semelhante à da sílica gel (por trocas iônicas), que favorece a adsorção. Daí resulta a tendência de algumas fases vítreas a apresentarem certa EPU. Entretanto as EPU dessas fases geralmente não são tão significativas quanto a das fases amorfas.

crystalinas

Muito embora as novas superfícies criadas pela fratura de materiais cristalinos apresentem considerável número de valências livres, ávidas por interagir com outros elementos e, dessa forma, baixarem seu estado energético, devido ao fato de que sua superfície específica é muito baixa, em relação às fases amorfas, sua capacidade de adsorção de água é relativamente pequena e conseqüentemente praticamente não apresentam EPU.

Estabelecidos os conceitos gerais sobre a origem da EPU, a base

no trabalho de Smith (3), passou-se então a buscar correlações entre as características das matérias-primas e as condições de processamento e a presença de fases amorfas nos produtos cerâmicos, após a queima. Um dos trabalhos mais importantes no estabelecimento dessas interrelações foi o de Young e Brownell (4). A seguir são apresentados alguns dos experimentos e resultados constantes desse trabalho complementado pelo de outros autores.

EPU DE MATERIAIS CRISTALINOS E VÍTREOS

Com o objetivo de verificar a validade da sugestão de Smith (3) de que as fases cristalinas não apresentavam EPU e que as vítreas apresentavam, Young e Brownell (4) sintetizaram as fases cristalinas mulita e cristobalita pela sinterização de géis. Os resultados da análise por difração de raios-X indicavam a elevada cristalinidade desses materiais. Amostras desses dois materiais foram submetidas a

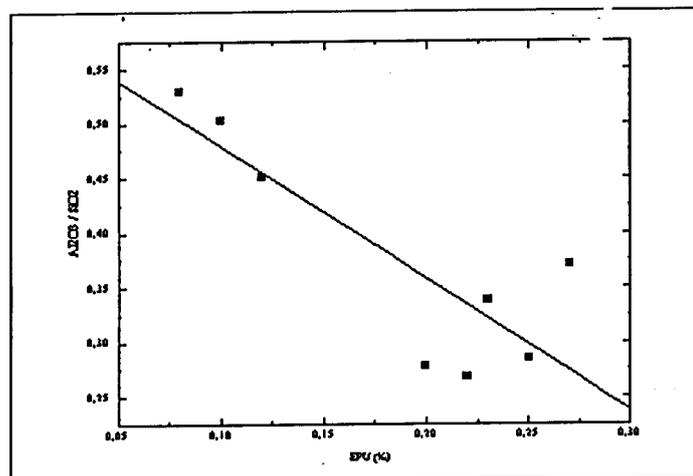


Figura 3: Efeito da razão Al_2O_3 / SiO_2 sobre a EPU (adaptado de (4)).

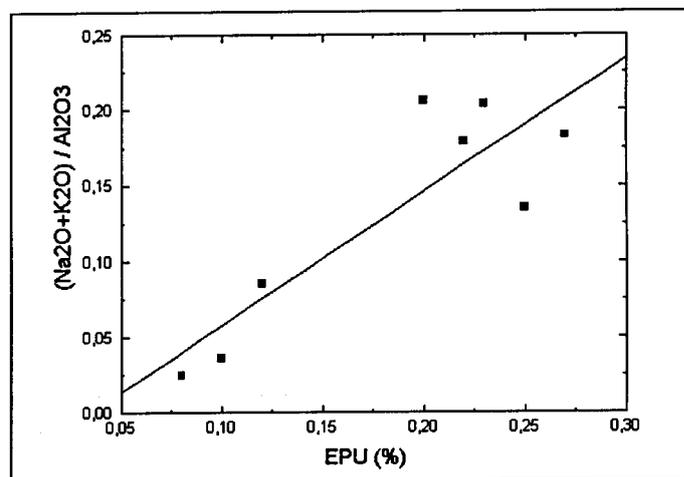


Figura 4: Efeito da razão $(Na_2O + K_2O) / Al_2O_3$ (adaptado de (4)).

autoclave, 295 PSI (2,04 MPa.) por 3 horas, e não apresentaram qualquer evidência de hidratação ou expansão.

Young e Brownell (4) sintetizaram também uma outra amostra de composição 10% K_2O , 10% Al_2O_3 e 80% SiO_2 , a partir de óxidos puros. Esta é a composição de um eutético (985°C) comum na queima de tijolos e revestimentos. Cilindros produzidos com o pó do vidro obtido pela fusão dessa composição foram queimados a 820 e 960°C. Para a temperatura mais baixa obteve-se um corpo poroso enquanto que para a temperatura mais elevada o corpo era impermeável. Após terem sido submetidos a autoclave, o corpo queimado a 820°C apresentou uma expansão de 0,16% e um ganho de peso de 0,75% ao passo que o corpo queimado a 960°C praticamente não apresentou variação alguma.

Estes resultados confirmam, como sugerido por Smith (3), que as fases cristalinas não apresentam EPU, que a fase vítrea contribui para a EPU e a importância da porosidade.

EFEITO DA TEMPERATURA DE QUEIMA:

Oito argilas americanas foram queimadas a várias temperaturas e tiveram suas respectivas EPUs medida após tratamento em autoclave, 2,04 MPa por 3 horas. O comportamento de sete das oito argilas foi semelhante ao apresentado na Figura 2. A variação da EPU com a temperatura de queima apresentou um mínimo a aproximadamente 850°C, aumentou até atingir um máximo entre 900 e 950°C e voltou a diminuir com a elevação da temperatura. Outros estudos mais recentes (6) sugerem que à medida que a temperatura é aumentada e supera os 1000°C a EPU aumenta, passando por um máximo a 1050°C. A temperaturas superiores a EPU diminui. Estes mesmos trabalhos sugerem que a variação da EPU com a temperatura de queima é afetada pela composição da massa, pelas condições de conformação e pelo ciclo de queima. Ciclos mais rápidos favorecem a presença de fases amorfas e

consequentemente a EPU. Portanto, antes de reduzir o ciclo de queima, é necessário que se busque composições que resultem em menores proporções de fases amorfas e vítreas e que sejam menos reativas.

De uma maneira geral, pode-se concluir que, para materiais argilosos, ao se aumentar a temperatura de queima a EPU atinge um valor máximo a temperaturas intermediárias, entre 950 e 1050°C, e diminui com o aumento da temperatura a partir desse ponto.

Segundo Brindley e Nakahira (7) a decomposição térmica da caulinita bem cristalizada começa por volta de 530°C com a formação do metacaulim, que por sua vez se transforma em uma fase do tipo do espinélio à aproximadamente 925°C, liberando sílica amorfa, e que na faixa de 1050 a 1100°C a fase do tipo do espinélio se transforma em mulita, liberando ainda mais sílica amorfa, a qual posteriormente se transforma em cristobalita. Estes resultados, quando comparados com a Figura 2, sugerem que o intervalo de temperatura em que os maiores valores para a EPU foram encontrados coincide com a formação de uma fase do tipo espinélio e a liberação da sílica amorfa. É importante ressaltar que a seqüência apresentada acima parece ser válida para caulinitas bem cristalizadas e que vários autores (10) foram incapazes de detectar a presença da fase do tipo espinélio para argilas caulínicas não tão bem cristalizadas. Ao que tudo indica, para esses materiais, por volta de 950°C, há a formação de uma fase altamente amorfa que, juntamente com a sílica amorfa, são responsáveis pela elevada EPU.

EFEITO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Buscando correlacionar a composição química com a EPU, Young e Brownell (4) queimaram as mesmas oito argilas, mencionadas acima, de modo a que todas as amostras apresentassem absorção de água igual a 8%, para evitar os efeitos da variação da porosidade sobre a EPU, e submeteram ao ensaio em autoclave, 2,04 MPa por 3 horas.

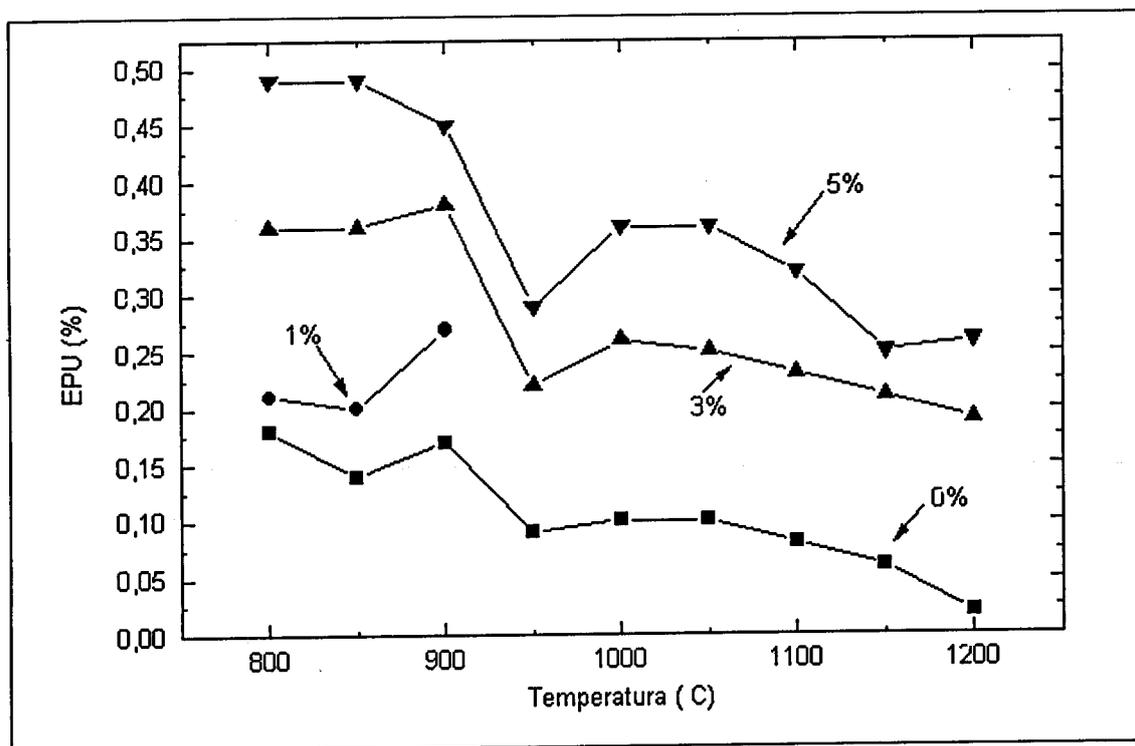


Figura 5: Efeito da adição de álcalis (Na e K) sobre a EPU de um caulim (adaptado de (4)).

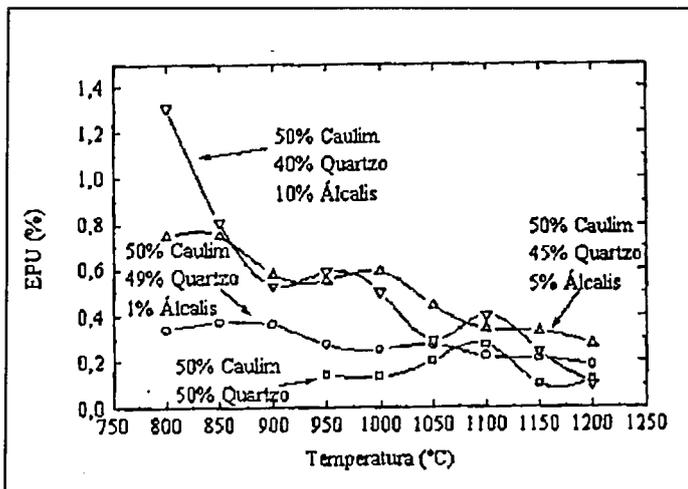


Figura 6: Efeito da adição de Na, K e quartzo finamente moído sobre a EPU do caulim, para várias temperaturas de queima. (adaptado de (4))

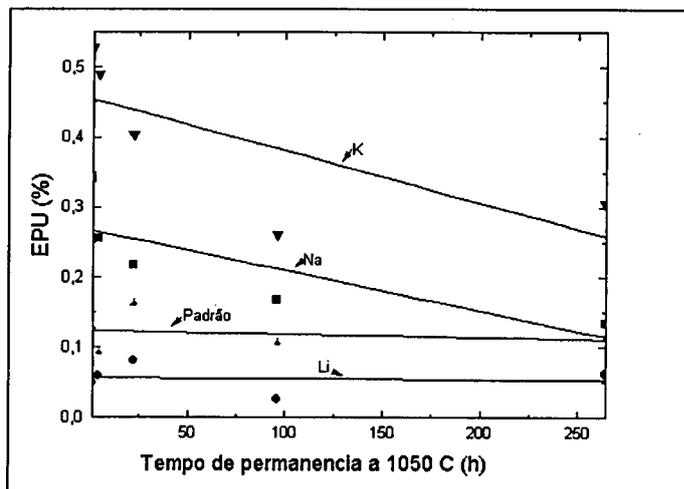


Figura 7: Efeito do tempo de permanência a 1050°C sobre a EPU para caulim sem e com a presença de álcalis. (adaptado de (4))

Os resultados obtidos foram expressos pela variação da EPU com as razões Al_2O_3 / SiO_2 e $(Na_2O + K_2O) / Al_2O_3$ e são apresentados nas Figuras 3 e 4.

Como pode-se perceber a EPU tende a diminuir com o aumento da razão Al_2O_3 / SiO_2 e aumentar com a razão $(Na_2O + K_2O) / Al_2O_3$. Este comportamento está ligado à quantidade e composição química da fase vítrea, formada pelo resfriamento da fase líquida que surge durante as temperaturas mais elevadas do ciclo de queima, como será demonstrado posteriormente.

EFEITO DA ADIÇÃO DE IMPUREZAS SELECIONADAS SOBRE A EPU DO CAULIM

Young e Brownell (4) realizaram uma série de ensaios utilizando como matéria-prima básica um caulim, por ser este um sistema

menos complexo que as argilas anteriormente utilizadas. Ao caulim foram adicionados vários teores de uma mistura contendo partes iguais, em moles, de Na_2O e K_2O e quartzo finamente moído. Os efeitos da presença destes aditivos sobre a EPU são mostrados nas Figuras 5 e 6.

Como pode ser visto na Figura 5, a adição de álcalis causou um aumento considerável da EPU do caulim. É importante ressaltar que o ligeiro aumento da EPU a 900°C para o caulim puro é significativamente ampliado pela presença dos álcalis. Este fato sugere que o aumento observado, na mesma faixa de temperatura, para as argilas, Figura 2, também se deve ao aparecimento de uma fase líquida.

Comparando as curvas correspondentes ao caulim puro, na Figura 5, e a correspondente ao caulim contendo 50% de quartzo finamente moído, na Figura 6, pode-se perceber que a introdução do quartzo

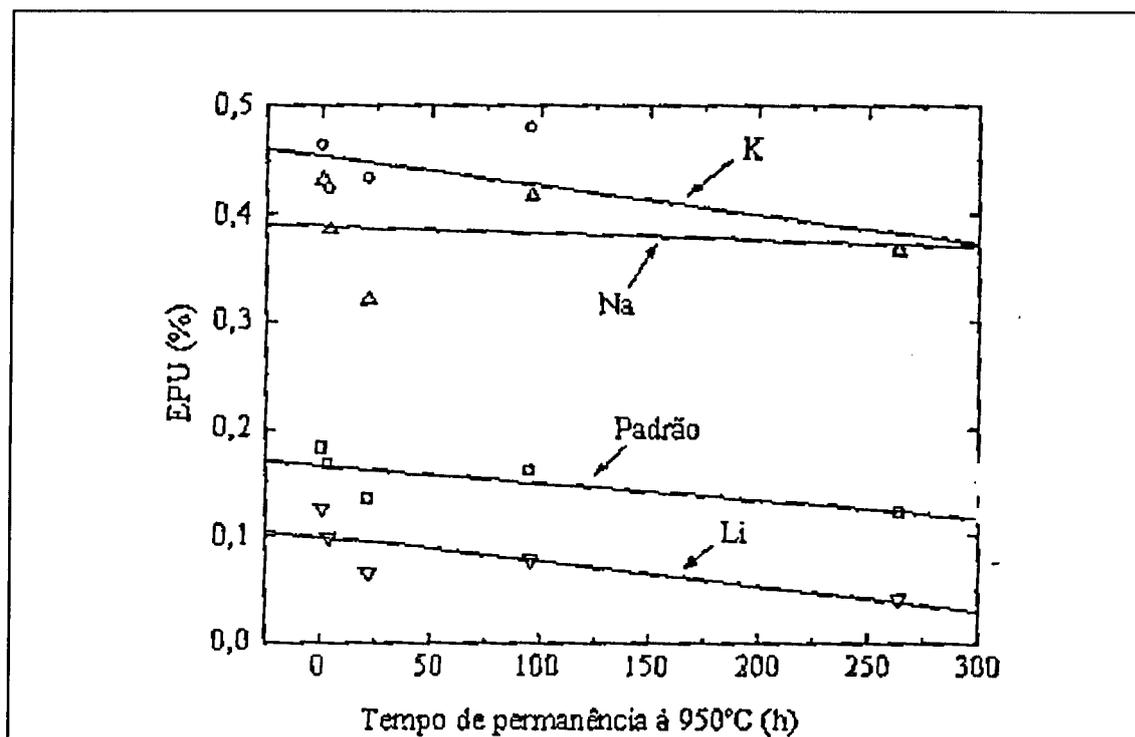


Figura 8: Efeito do tempo de permanência à 950°C sobre a EPU de caulim sem e com álcalis. (adaptado de (4))

elevou consideravelmente a EPU do caulim entre as temperaturas de 1050 e 1150°C. O mesmo comportamento pode ser observado comparando-se as curvas correspondentes às composições contendo 5% de álcalis. Este fato parece estar mais relacionado a mudança na estrutura de poros produzida pelo quartzo do que à expansão do quartzo propriamente dito.

EFEITO DA PRESENÇA DE Na, K E Li

Para estudar os efeitos isolados do Na e K sobre a EPU, Young e Brownell (4) formularam uma massa básica contendo 60% de caulim e 40% de quartzo. Três variações dessa massa foram produzidas pela substituição de 6% do caulim por carbonatos de lítio, sódio e potássio, em cada uma delas. Corpos de provas produzidos com essas massas foram queimados a 1050°C sendo que o tempo de permanência nessa temperatura variou entre 1 e 264 horas. O objetivo de se variar o tempo de patamar era estudar o efeito desta variável sobre a cristalização das fases amorfa e vítrea e do crescimento dos cristais sobre a EPU.

Após a queima as amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, para determinação das fases presentes, e submetidas ao ensaio em autoclave, nas condições apresentadas anteriormente. Os resultados obtidos para a variação da EPU com o tempo de patamar são apresentados na Figura 7.

É importante ressaltar que não houve variação considerável da absorção de água dos corpos de provas com os tratamentos térmicos, mesmo para os patamares de 264 horas.

Pode-se notar que as adições de Na e K resultaram em valores de EPU consideravelmente maiores do que os da composição padrão, para tempos de permanência na temperatura máxima relativamente pequenos. Com o aumento do tempo de permanência na temperatura máxima as EPUs das composições contendo Na e K se aproximam da composição padrão. Este comportamento é explicado pela dificuldade de se cristalizar as fases vítreas formadas pelo Na e K.

Nos resultados da difração de raios-X não há evidência da presença de nenhuma fase cristalina que contenha esses elementos.

A composição contendo Li, por outro lado, apresenta uma EPU inferior a da composição padrão e praticamente não varia com o tempo de patamar. As difrações de raios-X dessas composições mostram a presença, mesmo para os menores períodos de permanência na máxima temperatura, de mulita e eucryptita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Além disso, a mulita nesses materiais estava mais bem cristalizada que nas composições que continham Na e K. Portanto, pode-se concluir que foi devido principalmente a maior facilidade de cristalização da fase vítrea formada pelo Li, em comparação com as formadas pelo Na e K, que houve uma redução significativa da presença das fases amorfas dos corpos de provas queimados.

O aumento do tempo de patamar das composições contendo Na e K fez com que suas EPUs diminuíssem. Os resultados da difração de raios-X mostraram que o aumento do período de permanência na temperatura máxima fez com que a intensidade dos picos correspondentes às fases cristalinas aumentassem, o que pode ser visto como uma indicação de que houve um aumento do tamanho dos cristais e do grau de cristalinidade. Um outro fator que provavelmente contribuiu para a diminuição das EPU das composições contendo Na e K foi a variação da composição química da fase vítrea que, com o passar do tempo, ficou mais rica em Al_2O_3 , o que, como mostra a Figura 3, resulta em uma redução da EPU.

EPU DE FASES AMORFAS E VÍTREAS

Com o objetivo de diferenciar entre os efeitos das fases amorfas e vítreas sobre a EPU uma outra série de experimentos foi realizada em que os corpos de provas, semelhantes aos descritos acima, foram queimados a 950°C. O objetivo foi fazer com que a temperatura de queima fosse inferior à dos eutéticos prováveis, que são de 1050°C e 985°C para as composições contendo Na e K, respectivamente, evitando assim a formação da fase vítrea. Os resultados obtidos são

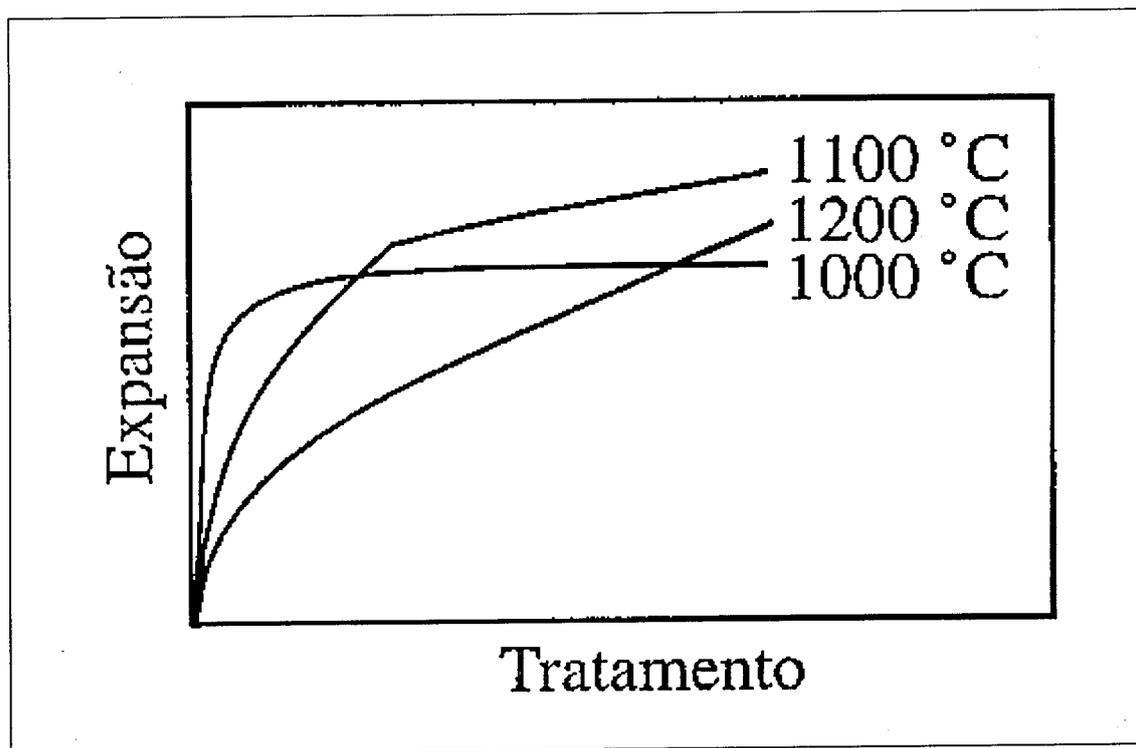


Figura 9 - Variação da EPU de uma massa de louça queimada a diversas temperaturas com o tempo de tratamento em autoclave. (adaptado de (3))

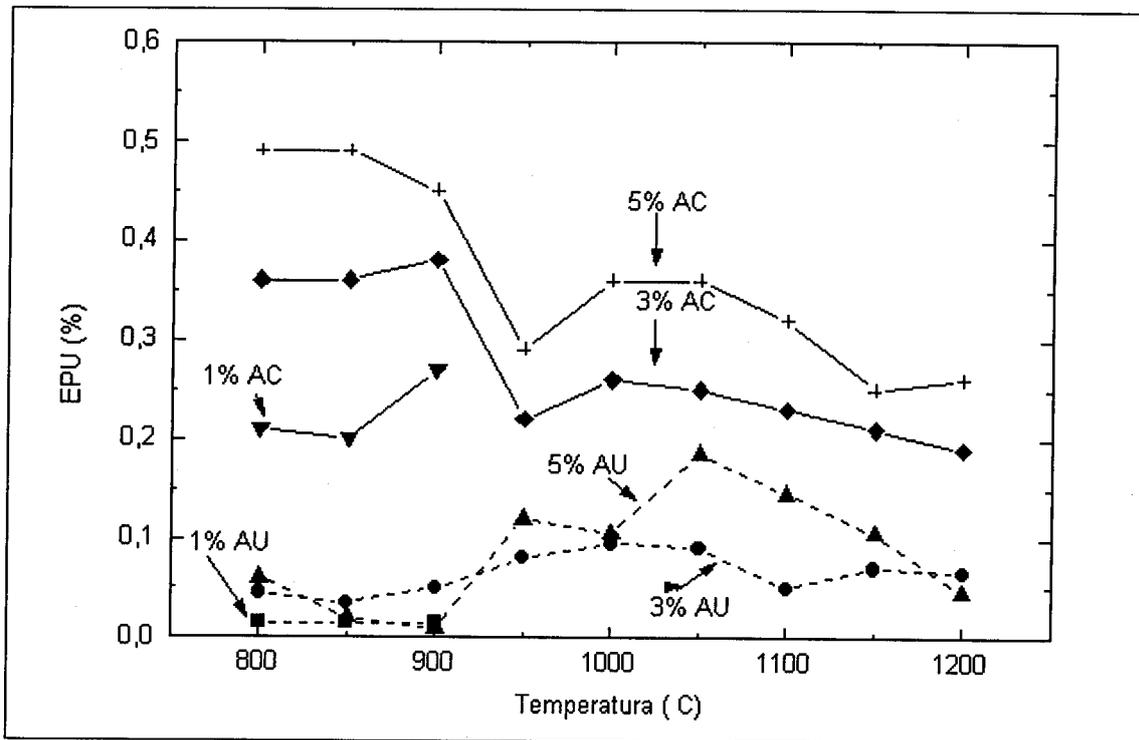


Figura 10: Comparação entre as EPU medidas em autoclave (AC) e após exposição a atmosfera com umidade relativa de 70% (AU) durante um período de 2 anos, de amostras contendo diferentes teores de álcalis e queimadas a diferentes temperaturas. (adaptado de (4))

apresentados na Figura 8.

De uma forma geral a EPU dos corpos de prova queimados a 950°C foram maiores que as dos queimados a 1050°C. A EPU da amostra padrão, que queimada a 1050°C praticamente não variava com o tempo, agora apresenta um ligeiro decréscimo. As composições contendo Na e K, muito embora também apresentem um ligeiro decréscimo da EPU com o tempo de patamar, não mais se aproximam da curva da composição padrão.

O comportamento observado na Figura 8 pode ser explicado pela ausência de uma fase vítrea que possa mudar sua composição e grau de cristalinidade com o tempo.

EFEITO DA PRESENÇA DE Ca E Mg SOBRE A EPU

Um estudo publicado por Milne (5) em 1958 sugere que a adição de carbonato de cálcio reduz a EPU. Em 1976, Vincenzini e Fiori (10) publicaram um amplo estudo sobre a EPU de 4 argilas que naturalmente continham teores de (CaO + MgO) variando entre 21,0 e 4,6%. Seus resultados mostram claramente os efeitos da reação incompleta de decomposição dos CaCO_3 e MgCO_3 sobre a EPU. Os óxidos formados pela decomposição desses carbonatos reagem com a água para formar os hidróxidos correspondentes e, nesse processo, se expandem. Estudos mais recentes (6) sugerem que durante a queima os óxidos de cálcio e magnésio reagem com as fases amorfas, produzidas pela perda da água estrutural das argilas, formando fases que são estáveis quando expostas a ação da umidade. Entretanto para que esses benefícios possam ser alcançados é preciso garantir que essas reações ocorram durante a queima. A calcita geralmente perde o CO_2 por volta de 900°C e a dolomita à 700°C e 900°C. Entretanto a temperatura nas quais essas decomposições ocorrem e a velocidade com que as reações se dão dependem, dentre outros fatores, do grau de cristalinidade, da granulometria, da intimidade da mistura com as demais matérias-primas que compõem a massa, do grau de compactação, da

atmosfera do forno e do ciclo de queima (11). Assim sendo, é importante ressaltar que a introdução de Ca na massa pode levar a diminuição da EPU, desde que sejam garantidas as condições necessárias para que este reaja com os demais componentes da massa e levem a formação de fases estáveis frente a umidade.

EPU DE FASES AMORFAS DE SÍLICA E ALUMINA

Os estudos de Demediuk e Cole (8) também contribuíram consideravelmente para esclarecer as EPU de fases amorfas de sílica e alumina. Estudando as EPU de misturas de géis de alumina e silício em várias proporções, obtidos por coprecipitação e queimados a várias temperaturas, eles observaram que ao aumentar a temperatura de queima, entre 800 e 1200°C, a EPU tende a diminuir. Eles também observaram que esses materiais apresentam valores máximos de EPU para composições que correspondem aproximadamente a da caulinita e que a EPU é muito baixa para composições próximas a da mulita. Neste caso, em particular, quando a temperatura de queima é maior que 950°C os materiais praticamente apresentavam EPU nulas.

MEDINDO A EXPANSÃO POR UMIDADE

As curvas típicas da variação da EPU com o tempo de tratamento em autoclave (Figura 9) apresentam inicialmente um rápido aumento da EPU, a seguir passam por uma zona de transição e finalmente chegam a uma região em que a inclinação da curva é bastante menor que a das anteriores. As fases amorfas, por apresentarem maiores superfícies expostas à interação com a água, são geralmente identificados como responsáveis pela rápida expansão inicial. Na região final se observa que a expansão não tende a alcançar um valor máximo mas sim continua aumentando de um modo lento e constante. O único constituinte do produto cerâmico que está sofrendo transformações importantes nessa etapa

é a fase vítrea e portanto é razoável sugerir que esta fase seja responsável por esse comportamento.

Quando um vidro é submetido a ação da umidade, há uma troca entre os íons alcalinos do vidro e os íons hidrogênio da água. Como resultado dessa troca de íons há a formação, na superfície do vidro, de uma película com uma estrutura semelhante à da sílica amorfa (5). Este processo de troca de íons também favorece a abertura de poros, aumentando assim a área disponível para a adsorção de água. A troca de íons necessária para que a fase vítrea venha a contribuir com a EPU é geralmente um processo relativamente lento, pois dependem da difusão dos íons, e portanto é apontado como o principal mecanismo atuante na etapa final (5).

Os efeitos da presença e da proporção entre as fases amorfas e vítreas sobre a EPU podem ser vistas nos resultados obtidos por Smith (3) e reproduzidos na Figura 9. É de se esperar que o aumento da temperatura de queima produza uma diminuição do teor de fase amorfa e um aumento do teor de fase vítrea. De fato, os resultados obtidos mostram que a primeira etapa da curva de expansão é mais íngreme para as amostras queimadas a temperaturas menores e diminui sua inclinação com o aumento da temperatura de queima.

Há evidências (9) de que a EPU tem início dentro do próprio forno, durante o resfriamento, e continua durante a estocagem das peças. Assim sendo, o valor medido para a EPU depende de quando se mediu a dimensão inicial. Por isso, o Projeto da Norma ISO-DIS 10545-10 prevê o condicionamento das amostras através de um tratamento térmico no qual estas são aquecidas até (550 ± 15)°C, a uma taxa de 150°C por hora, e permaneçam nessa temperatura por um período de 2 horas. A seguir as amostras devem ser resfriadas no interior do forno até atingirem temperaturas de (70 ± 10)°C e imediatamente transferidas para um dessecador onde devem ser mantidas a temperatura ambiente por um período entre 24 e 32 horas. Para a determinação da EPU, após o condicionamento das amostras, o Projeto de Norma ISO-DIS 10545-10 utiliza a imersão em água fervente por um período de 24 horas tomando os cuidados necessários para que o nível da água esteja pelo menos 5 cm acima das amostras, que estas não se toquem e nem estejam em contato direto com a superfície do recipiente. Ao término desse período as peças devem ser resfriadas até atingirem a temperatura ambiente, tomando-se cuidado para que as peças não se toquem. As medidas das novas dimensões das amostras devem ser feitas 1 hora após o início do resfriamento e repetidas 3 horas após a primeira medida. Muito embora o ensaio em autoclave seja largamente mencionado na literatura e de uso comum na prática industrial ele acabou sendo excluído da Projeto de Norma devido as controvérsias que ainda existem (12). Um dos principais argumentos utilizados contra esse método é que as amostras submetidas a condições extremas da autoclave podem vir a apresentar EPUs bastante maiores que as observadas em condições normais de uso. A Figura 10 compara as EPUs medidas em autoclave e após exposição por um período de 2 anos a uma atmosfera com umidade relativa de 70%, de amostras contendo diferentes teores de álcalis e queimadas a diferentes temperaturas. Pode-se notar que todos os valores medidos em autoclave são consideravelmente maiores que os simplesmente expostos a umidade.

As diferenças observadas provavelmente se devem ao fato de que nas condições da autoclave ocorrem várias reações que em condições normais de utilização não teriam as energias de ativação necessárias e portanto, mesmo para períodos de tempo extremamente longos, jamais ocorreriam.

O ensaio em água fervente também acelera o processo de adsorção e conseqüentemente a expansão. Mesmô assim, a elevação da temperatura e da concentração dos reagentes consideravelmente

acima das condições normais de uso pode vir a fornecer a energia de ativação e acelerar a cinética de reações que nunca ocorrerão na prática.

Dada a necessidade de se acelerar o processo de EPU para liberar ou não os produtos para o consumo, o ensaio em água fervente parece, até o momento ser a melhor opção e, ao ser transformado em norma tem, que ser cumprido por todos os fabricantes.

Com relação à máximo EPU admissível, muito embora 0,6 mm/m seja um valor muito comentado entre fabricantes e usuários, o Projeto de Norma ISO-DIS 13.006 que classifica e estabelece as especificações dos correspondentes às diferentes classes de revestimentos cerâmicos, trás em um anexo o seguinte:

“A maioria dos revestimentos vidrados e não vidrados apresentam expansão por umidade desprezíveis que não contribuem para os problemas de assentamento quando os revestimentos são corretamente fixados. Quando o processo de fixação é insatisfatório ou em certas condições climáticas, expansões por umidade superiores a 0,06% (0,6 mm/m) podem contribuir para o surgimento de problemas.”

CONCLUSÕES

Como conclusão do exposto acima pode-se dizer que os resultados apresentados confirmam a explicação proposta por Smith (3) para o fenômeno da EPU. As fases cristalinas praticamente não contribuem para a EPU, as fases vítreas contendo Na e K contribuem moderadamente e as fases amorfas são as que mais contribuem. Assim sendo, ao ceramista que queira diminuir a EPU de seus produtos cabe manipular a composição química da massa, introduzindo, por exemplo, matérias-primas que contenham Li, Ca e Mg, e o ciclo de queima para facilitar a cristalização das fases amorfa e vítrea. Uma outra alternativa possível, porém ao que tudo indica menos efetiva, é dificultar o acesso da umidade através do abaixamento da porosidade aparente.

A avaliação da EPU deve seguir rigorosamente os procedimentos descritos no Projeto de Norma ISO-DIS 10545-10 tanto no que se refere ao condicionamento das amostras quanto à medida da EPU propriamente dita.

REFERÊNCIAS

- Merrit, G.E. e Peters, C.G. ; J. Am. Ceram. Soc. 9 327 (1926)
 McBurney ; Am. Soc. Testing Materials Proc. 54 1219 (1954)
 Smith, A.N. ; Trans. Brit. Ceram. Soc. 54 300 (1955)
 Young, J.E. e Brownell, W.E. ; J. Am. Ceram. Soc. 42 571 (1959)
 Verduch, A.G. ; Bol. Soc. Esp. Ceram. 4 259 (1965)
 Enrique, J.; Beltrán, V.; Negre, P. e Feliú, C. ; Técnica Ceram. 183 282 (1990)
 Brindley, G.W. e Nakahira, M. ; Nature 181. 1333 (1958)
 Demediuk, T. e Cole, J.F. ; J. Am. Ceram. Soc. 43 359 (1960)
 Bowman, R. ; Cer. Acta 5 37 (1993)
 Vincenzini, P. e Fiori, C. ; La Ceramica 1 / 2 17 (1976)
 Biscaro, E.J., Quinteiro, E., Castral Jr., J. e Boschi, A.O. ; Trabalho apresentado no 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia (1995)
 Forjaz, N.V. ; Mundo Cerâmico 3 32 (1995)

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a todos os que nos auxiliaram na execução deste trabalho e em especial a Rafael Mozeto e André Mozeto pelo apoio artístico-computacional na realização da Figura 1.