

A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos Parte I: Introdução, Aplicações e Composição da Massa

Luís Fernando Bruno Marino e Anselmo Ortega Boschi

*Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais,
Laboratório de Revestimentos Cerâmicos (LaRC), Rodovia Washington Luiz, km 235*

C.P. 676, CEP 13565-905 São Carlos - SP; e-mail: daob@power.ufscar.br

Fone: 260-8250 ramal 2043

Resumo: O presente trabalho apresenta uma breve introdução fenomenológica da expansão térmica dos materiais cerâmicos, abordando algumas das suas aplicações práticas e as variáveis que afetam essa característica.

Palavras-chave: *revestimentos cerâmicos, expansão térmica, dilatométria*

O conhecimento das variações dimensionais sofridas pelas peças cerâmicas durante a queima é fundamental para que se possa:

1. traçar a curva de queima mais adequada e
2. acertar o acordo massa esmalte.

A Curva de Queima e as Propriedades do Produto Final

A curva de queima deve ser ajustada de modo que a taxa de aquecimento seja menor nos intervalos de temperatura em que a variação dimensional é maior¹. Dessa forma evita-se o aparecimento de tensões internas entre diferentes regiões de uma mesma peça que estejam a temperaturas diferentes, como o centro e a superfície, por exemplo, o que poderia levar a deformação da peça e/ou até mesmo ao aparecimento de trincas. Este problema é mais crítico nos casos em que a espessura da parede da peça é consideravelmente grande e/ou o ciclo de queima é relativamente curto pois a condutividade térmica dos materiais cerâmicos é relativamente baixa e a porosidade característica dos corpos verdes a torna ainda mais baixa.

Além das variações dimensionais deve-se considerar também, para o estabelecimento da curva de queima ideal, as reações químicas que estão ocorrendo no interior da peça durante a queima. Essas reações é que vão dar origem as fases que estarão presentes no produto final e dessa forma influenciarão consideravelmente as propriedades dos mesmos. Por isso é que produtos diferentes precisam ter formulações diferentes. Muda-se os reagentes e portanto as reações que ocorrem durante a queima assim como os

produtos das reações (que são as fases) e conseqüentemente as propriedades do produto final. Para a identificação das reações químicas que ocorrem durante a queima e as fases formadas como resultado das mesmas, os métodos mais comumente utilizados são a análise térmica diferencial (ATD), análise termo-gravimétrica (ATG) e a difração de raios-X.

A importância de se conhecer as reações que ocorrem durante a queima, mesmo que elas não afetem significativamente as dimensões da peça, está relacionada ao fato de que as propriedades do produto final são uma conseqüência das fases presentes e da sua microestrutura. As fases, por sua vez, dependem dessas reações. Dessa forma, se a curva de queima for estabelecida somente levando-se em consideração os resultados dilatométricos podemos garantir que na saída do forno as peças estarão íntegras, mas não que apresentarão as propriedades desejadas, pois as reações responsáveis pelo aparecimento das fases que deveriam conferir as propriedades requeridas a esse produto podem não ter ocorrido da forma como deveriam.

Assim sendo, para o levantamento da curva de queima ideal para um determinado compacto com uma determinada composição, é conveniente que se conheça as reações que terão lugar durante a queima, as fases formadas como uma conseqüência dessas reações e as variações dimensionais provocadas pelas mesmas².

Como pode-se perceber a dilatométria do compacto verde pode trazer informações fundamentais no que se refere ao estabelecimento da curva de queima ideal, visando evitar o aparecimento de defeitos no produto queimado, entretanto é a composição da massa, que por sua vez

afeta profundamente o comportamento dilatométrico, que deve ser ajustada para garantir que o produto final apresente as fases e a microestrutura desejadas e conseqüentemente as características requeridas para o uso pretendido além de facilitar a própria operação de fabricação.

É com base nesses dois princípios fundamentais, facilidade de fabricação e propriedades do produto final, além, é claro, dos aspectos econômicos, que a formulação da massa deve ser feita. Cada constituinte da massa deve desempenhar um papel conhecido que justifique a sua presença. Nesse sentido é que nas outras partes deste trabalho, serão apresentados os resultados de estudos dos efeitos da adição de dolomita, calcita e talco sobre o comportamento de uma massa típica de azulejos.

As fases cerâmicas e suas propriedades

Entende-se por fase uma porção de matéria formada pela combinação de determinados átomos ligados por determinado tipo de ligação química e arranjados no espaço de uma determinada maneira. Portanto uma fase não pode ser expressa simplesmente por uma fórmula química como SiO_2 ou Al_2O_3 . Vejamos por exemplo a sílica. Ela é constituída de átomos de silício e oxigênio ligados por ligações covalentes-iônica. Dependendo do arranjo dos átomos a sílica pode estar como a fase conhecida como quartzo, cristobalita ou tridimita. Todas essas fases são formadas pelos mesmos átomos ligados pelo mesmo tipo de ligação química. Entretanto, para cada uma dessas fases a disposição dos átomos no espaço, uns em relação aos outros, é ligeiramente diferente e como uma conseqüência disso cada uma das fases da sílica apresenta propriedades também ligeiramente diferentes, como mostra a Fig. 1.

Se isso ocorre com um material constituído pelos mesmos átomos, ou seja, variações polimórficas da sílica, podemos imaginar que se variarmos a composição química as propriedades variarão ainda mais.

Portanto, é através da escolha das matérias-primas que compoem a massa e da proporção entre elas que se esta-

belece as fases que poderão ser formadas durante a queima e estarão presentes no produto final⁵. São as características individuais de cada uma dessas fases e a microestrutura da peça queimada que definirão as propriedades do produto obtido. Assim sendo se a composição da massa, por exemplo, contiver matérias-primas que poderão reagir entre si e formar fases que possuem elevado coeficiente de expansão térmica o produto final, se essas reações ocorrerem, apresentará um elevado coeficiente de expansão térmica. Entretanto, se a fase com coeficiente de expansão térmica relativamente elevada estiver envolvida por uma matriz contínua com um coeficiente de expansão térmica menor, ela poderá, no resfriamento quando diminuir de tamanho mais rapidamente que a matriz, se soltar da matriz e não mais afetar a sua expansão.

Expansão Térmica Irreversível (ETI) e Reversível (ETR)

As curvas de queima, de um modo genérico, podem ser subdivididas em três segmentos: aquecimento, patamar e resfriamento.

Como mostra a Fig. 2, durante o aquecimento e o patamar tem lugar uma série de reações, que são termicamente ativadas, e a peça geralmente se expande no início e, a partir de uma certa temperatura, retrai. Na Fig. 2 a região identificada pela letra "a" representa a expansão ocorrida como uma conseqüência da expansão individual de todas as partículas que constituem o corpo verde. Na região "b" pode-se notar a inversão do quartzo de α para β . Entre "b" e "c" ocorre a perda das hidroxilas (OH) do material argiloso o que resulta em uma ligeira retração. Em "c" a amostra está parcialmente fundida e o líquido proveniente dessa fusão escoou para os interstícios entre as partículas mais refratárias, que não se fundiram, e, por força de capilaridade, provoca a aproximação dessas partículas o que resulta em uma retração bastante significativa. Quanto maior for a quantidade de material que se fundiu e

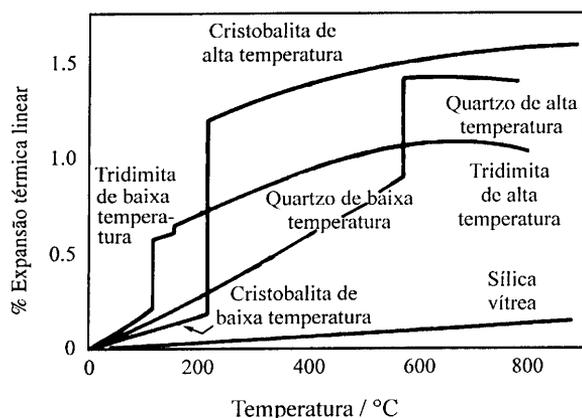


Figura 1. Expansão térmica de algumas das fases polimórficas da sílica.

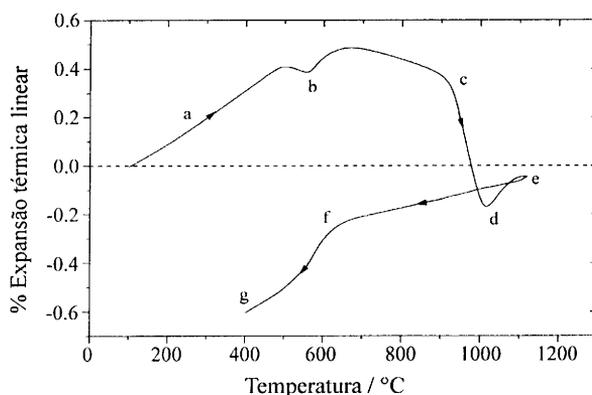


Figura 2. Curva de expansão térmica Irreversível (ETI), aquecimento e resfriamento, de uma massa de azulejo contendo calcita.

menor a viscosidade do líquido formado, maior será a retração.

Durante o resfriamento as reações químicas praticamente cessam, com exceção das transformações polimórficas, e a peça diminui de tamanho.

Para se levantar as variações dimensionais da peça durante a queima é usual que se faça duas dilatométricas: uma da peça crua e outra da queimada¹.

A dilatométrica da peça crua é denominada **irreversível (ETI)**, pois, como mostra a Fig. 2, se registrarmos o comportamento da peça durante o aquecimento e resfriamento a curva obtida não percorrerá o mesmo caminho que no aquecimento. Isto se deve ao fato de que as reações ocorridas mudaram as fases presentes e consequentemente o material sendo resfriado não é mais o mesmo que foi aquecido.

A retração brusca que tem início na região identificada pela letra "c" na Fig. 2 é geralmente bastante considerável e por isso a sensibilidade do detector do dilatômetro tem que ser reduzida para que se possa registrar em um mesmo ensaio o comportamento no aquecimento e resfriamento. Assim sendo é usual que o comportamento no aquecimento e resfriamento sejam levantados em dois ensaios distintos, um deles com uma amostra crua e o outro com uma amostra já queimada, como mostra a Fig. 3.

A dilatométrica da peça já queimada é denominada **reversível (ETR)** pois neste caso a curva dilatométrica do resfriamento geralmente está muito próxima da correspondente ao aquecimento, como pode ser visto na Fig. 4.

Acordo Massa Esmalte

Durante a queima o esmalte também sofre as suas transformações. No caso dos esmaltes crus, durante o aquecimento, as diversas matérias-primas que o compoem reagem entre si e dão origem a um líquido viscoso. Para os vidrados fritados praticamente todas essas reações já ocorreram durante a fabricação da frita e o que ocorre durante o aquecimento é fundamentalmente o amolecimento da mesma. Como uma consequência disso, em ambos os casos, tanto no aquecimento como no patamar de queima o vidro pouco interfere com o comportamento dilatométrico da base pois se comporta inicialmente como um conjunto de partículas fracamente ligadas entre si e posteriormente como um líquido que acompanha sem oferecer resistência considerável as variações dimensionais sofridas pela base. Durante o resfriamento, entretanto, a uma certa temperatura, conhecida como temperatura de transição vítrea (T_g), o líquido passa a se comportar como um vidro sólido e começa a oferecer uma certa resistência às mudanças dimensionais da base. Para temperaturas menores que a temperatura de transição vítrea a base e o esmalte, acoplados um ao outro pelas reações ocorridas na interface entre eles, podem apresentar dilatações térmicas diferentes e como uma consequência dessa diferença surge

uma certa tensão entre os dois. Como estamos falando do resfriamento e ambos retraem nessa etapa, o que apresentar maior retração submete o outro a um esforço de compressão e fica, por sua vez, submetido a tração³. Os materiais cerâmicos, via de regra, apresentam uma resistência a tração consideravelmente menor do que a compressão. Por outro lado, a camada de esmalte tem uma espessura muito menor que a base e portanto, principalmente por causa disso, possui uma resistência mecânica inferior. Assim sendo é conveniente que as expansões térmicas da base e do esmalte sejam ajustadas de modo que o esmalte fique sob uma ligeira compressão, ou seja, que a base apresente uma expansão térmica ligeiramente maior que o esmalte. Essa diferença entre as expansões térmicas do esmalte e da base é conhecida como acordo massa-esmalte e se não for ajustada corretamente pode dar origem ao gretamento, se o coeficiente de expansão térmica do esmalte for maior que o da base, ou lascamento, se o coeficiente de expansão térmica do esmalte for muito inferior ao do esmalte.

Para se ajustar o acordo massa-esmalte o que interessa é a retração do esmalte e da base, durante o resfriamento, quando a temperatura do esmalte, já acoplado a base, fica

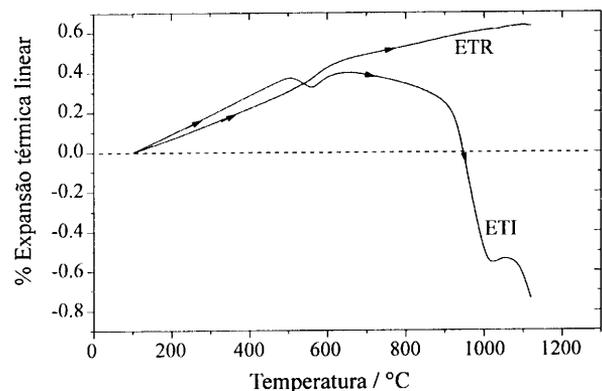


Figura 3. Curvas de expansão térmica de uma amostra crua (ETI) e outra após a queima (ETR).

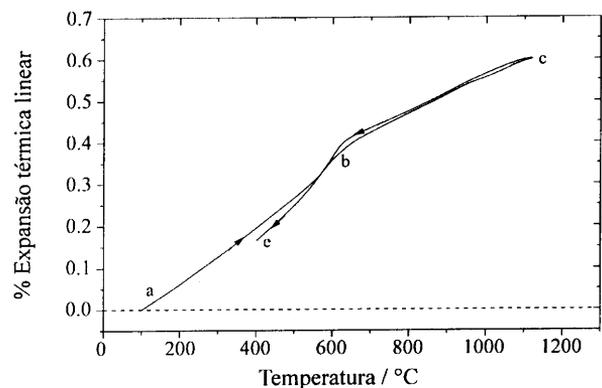


Figura 4. Curva de expansão térmica reversível (ETR), aquecimento e resfriamento, de uma massa de azulejo contendo calcita.

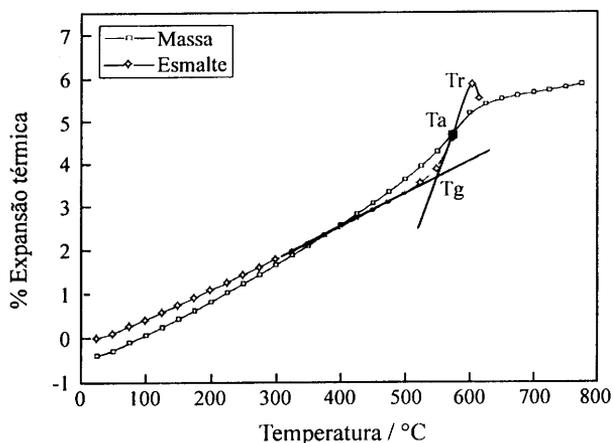


Figura 5. Estudo dilatométrico do acordo massa-esmalte com a sobreposição das curvas na temperatura de acoplamento T_a . T_r e T_g correspondem às temperaturas de amolecimento e de transição vítrea do esmalte.

abaixo da temperatura de transição vítrea, como mostra a Fig. 5. Portanto, é usual que para esse fim se utilize as curvas dilatométricas reversíveis (ETR) do esmalte e da base. Para isso a base e o esmalte devem ser queimados nas condições industriais para que as fases formadas sejam as mesmas do produto final, tanto no que refere aos tipos de fases como a proporção entre elas. Em estudos comparativos pode-se adotar curvas de queima padronizadas em laboratório mas é preciso lembrar que os tipos de fases assim como a proporção entre elas poderá variar consideravelmente quando o ciclo de queima é alterado.

A tensão gerada pela diferença entre as expansões térmicas da base e do esmalte também podem levar ao empenamento das peças. Nesse sentido não somente a diferença das expansões é importante mas também a espessura da camada de esmalte assim como a espessura da base.

Do que depende o coeficiente de expansão térmica das cerâmicas?

A expansão térmica de materiais polifásicos é conseqüência da expansão de cada uma das fases presentes, da proporção entre elas e da microestrutura (porosidade, microtrincas, anisotropia). Assim o coeficiente de expansão é resultado da somatória dos produtos dos coeficientes de expansão de cada fase presente e sua fração volumétrica, somados aos efeitos de microestrutura⁶.

A fase porosa afeta a dilatação térmica de corpos cerâmicos em materiais de granulometria grossa, de alta porosidade ($P > 30\%$) de características de expansão cristalográficamente anisométricas, onde o aprisionamento de um grão sobre o próximo pode ser reduzido⁴.

Nos casos onde o método de manufatura introduz alguma orientação preferencial dos cristais, como materiais prensados, extrudados, particularmente quando matérias-primas com estrutura em camadas são usadas como as

argilas, observa-se anisotropia de expansão dos componentes queimados⁴.

A anisotropia leva a tensões de cisalhamento nos contornos de grão e ao microtrincamento intergranular, ou seja, fratura no contorno de grão no resfriamento e conseqüente perda de contato, e este grão não mais contribui para a média policristalina e o valor do coeficiente de expansão, da rede é então reduzido.

Microtrincas internas aumentam a resistência ao choque térmico mas diminuem a resistência mecânica e a dureza e podem provocar efeitos de histerese devido ao fechamento e abertura das microtrincas nos ciclos de aquecimento/resfriamento.

Comentários Finais

Portanto essas regras práticas que geralmente se ouve nas empresas de que determinada matéria-prima aumenta o coeficiente de expansão térmica e que outra abaixa, na realidade não podem ser tomadas ao pé da letra, pois geralmente não são as matérias-primas que aumentam ou diminuem o coeficiente de expansão térmica mas sim as fases que as mesmas formam ao reagir com os demais componentes da massa. Portanto, o que é observado para uma determinada massa não necessariamente ocorrerá para uma outra que utiliza matérias-primas diferentes. Basta lembrar que o mesmo talco é utilizado na fabricação de refratários de cordierita, conhecidos por apresentarem baixo coeficiente de expansão térmica, e para aumentar expansão de massas onde forma outras fases tais como a forsterita, enstatita, etc. e o mesmo quartzo responsável por aumentar a expansão térmica quando na forma cristalina dá origem, após sua fusão, a um material cerâmico amorfo com coeficiente de expansão térmica extremamente baixo, a sílica vítrea ou fundida.

Seguindo essa linha de raciocínio as outras partes deste trabalho, a serem publicadas neste periódico, apresentarão os resultados de estudos dos efeitos da adição de dolomita, calcita e talco sobre o comportamento de uma massa típica de azulejos.

Agradecimentos

Agradecemos à CAPES pelo suporte econômico e aos colegas do LaRC pelo apoio e incentivo e especialmente a Fábio G. Melchades pelos resultados apresentados na Fig. 5.

Bibliografia

1. Funck, J.E., "Designing the optimum firing curve for porcelains", *Am.Ceram.Soc.Bull.* 62(6), 1982, 632-635.
2. Amorós, J.L.; Belda, A., "Expansión termica de piezas de pavimento gresificado. Influencia de las variables de prensado y de la temperatura de cocción", *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 31, 1992, 2, 104-114.

3. Amorós, J.L, Blasco, *et al.*, "Acuerdo esmalte-soporte (II).Expansión térmica de soportes y esmaltes cerámicos", **Tecnica Ceramica**, 179, 644-657.
4. Boch, P.; Glandus, J.C., "Porosity effects on mechanical properties of ceramics", **Interceram** (3), 1984, 37-40; (3),1983,33-36.
5. Marino, L.F.B.; Boschi, A.O.; etc., "Efeitos da adição de calcita sobre a expansão térmica de revestimentos cerâmicos", **Anais do 40º Cong. Bras. Cer.**
6. Marino, L.F.B., "Estudo da Expansividade de Revestimentos Cerâmicos Porosos Segundo Composição Mineralógica, Pressão de Compactação e Temperatura de Queima.", Dissertação de Mestrado, UFSCar, nov. 1997.
7. Marino, L.F.B.; Boschi, A.O., "Efeitos da adição de dolomita sobre a expansão térmica de revestimentos cerâmicos", **Anais do 41º Cong.Bras.Cer.**
8. Pennisi, L., "The Firing Process", Engineered Materials Handbook, vol. 4, Ceramic and Glasses, **ASM International**, 1991, 255-259.



PASSAGENS E TURISMO LTDA.

Empresa do Grupo Capri

A agência de Viagens do Ceramista

há 23 anos

- ➔ Viagens internacionais em grupos para todas as feiras e exposições mundiais de cerâmica.
- ➔ Viagens nacionais e internacionais pela Varig - condições especiais para ceramistas através de acordo com a ABC.

Av. São Luis, 50 - 24º andar - cj. 241-A
 CEP 01085-900 - São Paulo - SP
 Tel.: (011) 259-9966 Fax: (011) 256-4399
 Tlx 11.31097 **AUGS BR - Abav - 721**

