

A Expansão Térmica dos Revestimentos Cerâmicos

Parte IV: Efeitos da Adição de Dolomita

Luís Fernando Bruno Marino e Anselmo O. Boschi

Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Engenharia de Materiais

Laboratório de Revestimentos Cerâmicos - LaRC - DEMa - UFSCar

Rodovia Washington Luiz, km 235, C.P.676, 13565-905 São Carlos - SP

Telefone: (16)260-8248 - e-mail: daob@power.ufscar.br

Resumo: Estudou-se os efeitos da adição de dolomita sobre a expansão térmica de uma composição típica de revestimentos classificados pela norma ISO 13006-2/93, como BIII. A introdução de dolomita nas massas de revestimento leva à formação de novas fases (anortita, guelenita, clinostatita, etc.) e, dessa forma, altera a expansão térmica do material resultante. Os resultados demonstram os efeitos das fases de cálcio e magnésio e da porosidade sobre a expansão térmica de revestimentos cerâmicos.

Palavras-chaves: *expansão térmica, dolomita, revestimentos cerâmicos*

Introdução

Como mencionado anteriormente, a expansão térmica de materiais polifásicos é uma consequência da expansão de cada uma das fases presentes, da proporção entre elas e da microestrutura (porosidade, microtrincas, anisotropia). Assim, o coeficiente de expansão é o resultado do somatório dos produtos dos coeficientes de expansão de cada fase presente pelas suas respectivas frações volumétricas, somados aos efeitos da microestrutura^{5,6}.

Quando se adiciona uma determinada matéria-prima a uma massa, pode se alterar as reações que ocorrem durante a queima e os produtos formados. Essas alterações, por sua vez podem levar a alterações do comportamento durante a queima e das propriedades do produto queimado.

Na parte III⁴ desta série discutiu-se os efeitos da adição de calcita sobre o comportamento de uma composição típica de azulejos, antes, durante e após a queima, enfatizando-se a expansão térmica durante o aquecimento (retração) e após a queima. A introdução do CaO através da calcita deu origem a uma série de reações e compostos apresentados no referido trabalho. A questão abordada neste trabalho diz respeito aos efeitos da introdução de CaO e MgO através de outra matéria-prima, a dolomita.

Os elementos Ca e Mg fazem parte do grupo II da tabela periódica, conhecidos como alcalino terrosos, onde são vizinhos e portanto apresentam propriedades gerais muito próximas. As matérias-primas geralmente utilizadas para a introdução de Ca e Mg em massas cerâmicas são a calcita

(CaCO₃), a dolomita (CaMg(CO₃)₂) e o talco (Mg₃(Si₂O₅)₂(OH)₂). Cada uma dessas matérias-primas, entretanto, apresenta certas peculiaridades que poderão levar a comportamentos consideravelmente diferentes. No presente trabalho estudou-se os efeitos da adição de dolomita sobre a mesma composição típica de azulejos utilizada na parte III⁴.

A dolomita é um carbonato duplo de cálcio e magnésio, que se decompõe durante o aquecimento, segundo a equação (1), para dar origem aos óxidos de cálcio e magnésio liberando gás carbônico que representa cerca de 44% de sua massa inicial.



A cerca de 820 °C o CO₂ ligado ao MgO é liberado, levando a uma perda de massa de aproximadamente 20%. Quando a temperatura atinge 950 °C, aproximadamente, se dá a liberação do CO₂ ligado ao CaO ocorrendo uma perda de massa de cerca de 24%.

Deste modo, a diferença fundamental entre a calcita e a dolomita está na presença de carbonato de magnésio na composição da dolomita. A calcita é constituída exclusivamente por carbonato de cálcio e decompõe-se em um único intervalo de temperaturas. A dolomita pode ser compreendida como uma mistura de carbonato de cálcio e carbonato de magnésio, o que proporciona duas decomposições térmicas em temperaturas diferentes.

Metodologia

Utilizou-se uma composição industrial de azulejos, classe BIII, segundo a ISO 13006-2/93, onde a quantidade de dolomita adicionada variou de 0 a 25% (D0, D5, D10, D15, D20 e D25). As composições das massas estudadas, expressas em porcentagem mássica são dadas na Tabela 2. A Tabela 1 traz a composição química da dolomita. As composições das demais matérias-primas foram apresentadas na parte III⁴ desta série.

O procedimento experimental utilizado na preparação dos corpos de prova assim como a caracterização dos mesmos foram mencionados nos trabalhos publicados anteriormente^{1,2}.

Resultados e Discussão

Efeitos sobre as características dos compactos crus

As características das amostras antes da queima: densidade aparente a seco (Ds), retração linear de secagem (RLs) e resistência mecânica a flexão dos corpos secos (RMFs), das diversas composições estudadas são apresentadas na Tabela 3. Nota-se que muito embora a adição de dolomita não tenha afetado consideravelmente as propriedades antes da queima, como era de se esperar há uma ligeira diminuição da retração linear e da resistência mecânica após secagem.

Efeitos sobre o comportamento durante a queima

A Figura 1 apresenta as curvas da expansão térmica irreversível (ETIs) das composições contendo dolomita. As massas com dolomita apresentam um “ombro” de expansão por volta de 1000 °C, que se torna mais pronunciado à medida que o teor de dolomita aumenta. Esta expansão reduz a retração linear de queima do produto e favorece sua estabilidade dimensional. Este efeito, proporcionado pela dolomita, é a principal razão de sua introdução em massas de revestimentos.

Tabela 1. Composição química da dolomita (% mássica).

Matéria-prima	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
dolomita	44,77	2,64	0,93	0,09	0,29	29,61	21,35	0,06	0,07

Tabela 2. Composições das massas estudadas expressas em porcentagem mássica.

Composição	D0	D5	D10	D15	D20	D25
argila a	4,71	4,47	4,24	4	3,76	3,53
argila b	21,18	20,12	19,06	18	16,94	15,88
argila c	44,7	42,47	40,24	38	35,76	33,53
caulim	20	19	18	17	16	15
biscoito	9,41	8,94	8,47	8	7,53	7,06
dolomita	0	5	10	15	20	25

A expansão que ocorre nesta temperatura é decorrente da formação de fases ricas em cálcio, as quais, por apresentarem densidades menores do que as fases originais, sofrem uma expansão. Na verdade, a reação do óxido de cálcio, presente após a decomposição do carbonato, para a formação de silicatos e aluminossilicatos é a única responsável pelo “ombro” de expansão observado na ETI das massas contendo dolomita. Este mesmo efeito foi detectado nas massas contendo calcita⁴ na parte anterior desta série de artigos. Portanto, é importante ressaltar que esta expansão só ocorre na faixa de temperaturas em que se processa a decomposição do carbonato de cálcio. A decomposição do carbonato de magnésio ocorre em temperaturas mais baixas e não provoca o mesmo efeito na ETI. Assim, pode-se dizer que a queda de retração linear de queima promovida pela dolomita é determinada exclusivamente pela quantidade de CaCO₃ que acompanha a matéria prima.

Características dos corpos queimados

As características dos corpos queimados são apresentadas na Tabela 4. A Figura 2 indica a representação gráfica

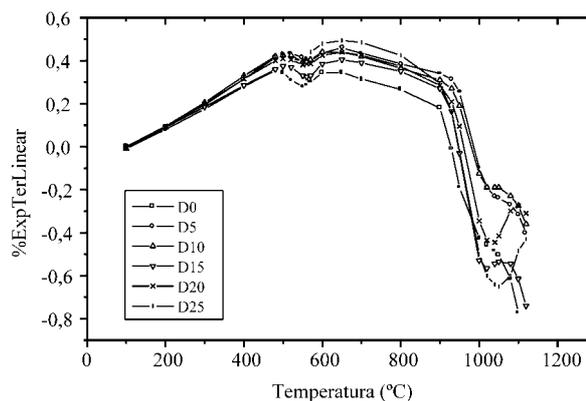


Figura 1. Curvas dilatométricas irreversíveis (ETI) das composições com vários teores de dolomita.

da variação da absorção de água (AA) e da retração linear de queima (RLQ) de acordo com a composição da massa.

Observa-se que conforme se aumenta a participação da dolomita na composição, ocorre o incremento da absorção de água e a redução da retração linear de queima. O aumento da absorção de água está relacionado com o aumento da porosidade aparente promovido pela liberação de gases decorrente da decomposição da dolomita. A retração linear de queima é reduzida em virtude da formação de fases cristalinas de cálcio, conforme mencionado anteriormente. A resistência mecânica a flexão aumenta com a adição de dolomita, atingindo um valor máximo para 5% de adição. A partir deste teor de adição, a resistência cai gradativamente com o aumento da quantidade adicionada, mas só atinge valor menor que D0, quando chega-se a 25% de dolomita. Este comportamento pode ser explicado levando-se em conta o aumento prejudicial da porosidade residual, observado pelos valores de absorção de água e porosidade aparente. O aumento de resistência em relação a D0 deve-se à formação de fases de maior resistência,

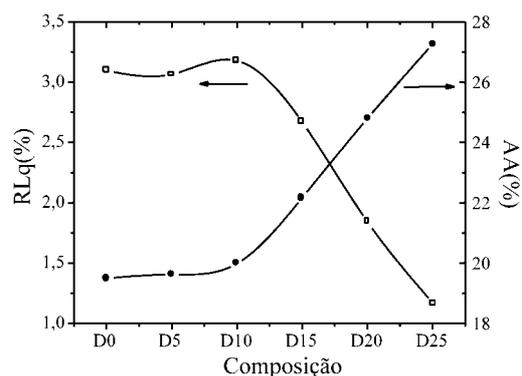


Figura 2. Variação de AA e RLQ com os teores de dolomita adicionados à composição padrão.

Tabela 3. Valores médios das propriedades dos corpos verdes das composições contendo dolomita.

Composição / Propriedade	D0	D5	D10	D15	D20	D25
Ds(g/cm ³)	1,706 ^{0,012}	1,732 ^{0,012}	1,729 ^{0,009}	1,713 ^{0,010}	1,756 ^{0,0116}	1,768 ^{0,081}
RLS(%)	0,091 ^{0,061}	0,071 ^{0,030}	0,068 ^{0,039}	0,078 ^{0,038}	0,065 ^{0,036}	0,064 ^{0,037}
RMFs(kgf/cm ²)	21,30 ^{1,602}	22,13 ^{1,878}	19,64 ^{1,512}	14,21 ^{1,662}	16,03 ^{1,769}	16,26 ^{1,199}

* Os valores sobrescritos são o desvio-padrão dos resultados apresentados.

Tabela 4. Propriedades dos corpos queimados (1130 °C, 12 °C/min, 30 min) das composições contendo dolomita.

Composição / Propriedades	D0	D5	D10	D15	D20	D25
RLQ(%)	3,095 ^{0,315}	3,065 ^{0,475}	3,177 ^{0,378}	2,67 ^{0,868}	1,844 ^{0,428}	1,172 ^{0,346}
RMFq(kgf/cm ²)	140,53 ^{11,87}	201,31 ^{24,78}	189,11 ^{22,69}	179,08 ^{29,49}	158,34 ^{19,40}	129,95 ^{14,49}
PA(%)	34,30 ^{2,12}	34,42 ^{2,24}	34,69 ^{1,28}	37,00 ^{2,73}	39,99 ^{1,99}	42,50 ^{1,39}
AA(%)	19,49 ^{1,89}	19,62 ^{1,89}	19,98 ^{1,03}	22,16 ^{2,28}	24,79 ^{1,91}	27,26 ^{1,29}

* Os valores sobrescritos correspondem ao desvio-padrão.

como a anortita¹⁴, como verifica-se na Tabela 7 e na Figura 5.

As curvas de expansão térmica dos corpos queimados (ETR) são apresentadas na Figura 3. Na Figura 4 encontram-se as representações dos coeficientes de expansão térmica parciais e total, conforme os dados da Tabela 5.

Analisando-se as Figuras 3 e 4, é possível detectar os efeitos da adição de dolomita sobre a massa de revestimentos. Verifica-se que o comportamento dilatométrico difere significativamente somente para temperaturas superiores a 400 °C, sendo que até tal temperatura os coeficientes de expansão são muito semelhantes. No entanto, observa-se que a composição D0 apresenta elevada expansão entre 500 e 650 °C (trecho de transformação do quartzo β → α), que vai sendo progressivamente reduzida nas massas contendo dolomita (D5 até D25). Este fato está relacionado com a redução da quantidade de quartzo livre que permanece na massa, à medida em que se aumenta o teor de dolomita da mesma. A dolomita consome o quartzo presente em reações

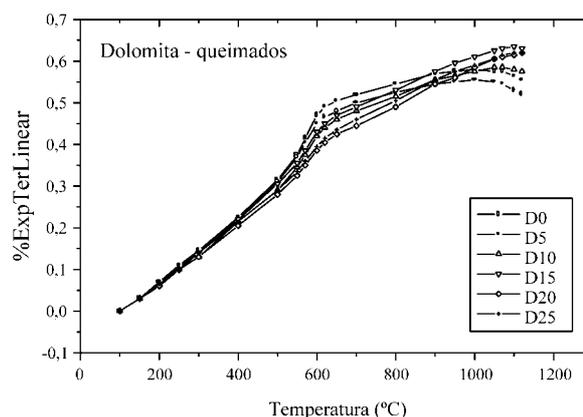


Figura 3. Curvas dilatométricas reversíveis (ETR) das composições com vários teores de dolomita.

Tabela 5. Coeficientes de expansão térmica linear parciais e totais das composições contendo dolomita.

$\alpha \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	D0	D5	D10	D15	D20	D25
$\alpha_1(100-500^\circ\text{C})$	7,875	7,750	7,250	7,625	7,000	7,250
$\alpha_2(500-650^\circ\text{C})$	12,67	11,33	11,33	11,00	9,667	9,667
$\alpha_3(650-1000^\circ\text{C})$	2,143	2,143	3,286	4,000	4,571	4,429
$\alpha_{T_1}(100-1000^\circ\text{C})$	6,444	6,167	6,389	6,778	6,500	6,556
$\alpha_{T_2}(100-1120^\circ\text{C})$	5,441	5,098	5,637	6,176	6,078	6,078

* Os valores sobrescritos são o desvio-padrão dos resultados apresentados.

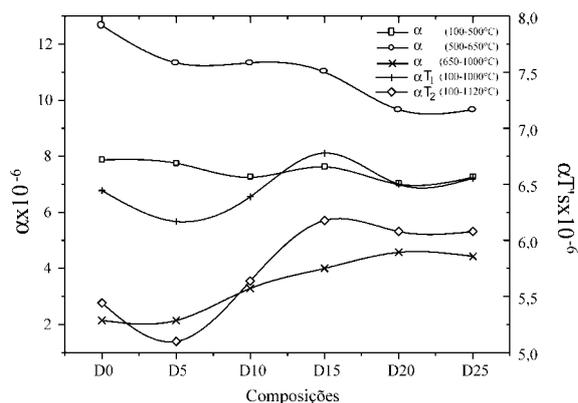


Figura 4. Variação dos coeficientes de expansão térmica total e parciais com os teores de dolomita adicionados à composição padrão.

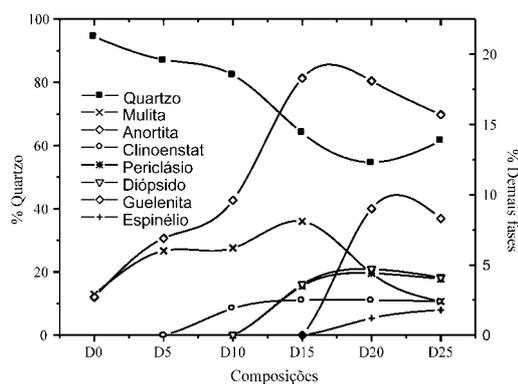


Figura 5. Variação das proporções das fases em função dos teores de dolomita adicionados à composição padrão.

de formação de novas fases que combinam os óxidos de cálcio e magnésio para a formação de silicatos. Este fenômeno é evidenciado pelas difrações de raios-X, que serão comentadas adiante. Portanto, a introdução de dolomita reduz a quantidade de quartzo livre na massa, diminuindo a expansão térmica entre 500 e 650 °C e torna a curva de ETR da massa resultante mais linear.

Tal linearização da curva de dilatação resulta em um comportamento mais previsível e mais adequado para a etapa de resfriamento das peças no forno, pois nesta região ocorre a passagem do quartzo β → α, que gera uma brusca retração da peça e é a responsável pela maior parte dos defeitos de quebras e trincas de resfriamento.

Todos os resultados obtidos a respeito da expansão térmica das massas podem ser convenientemente explicados por meio da análise das fases presentes na microestrutura das composições, juntamente com os dados de porosidade. A Tabela 6 indica os coeficientes de expansão térmica das fases detectadas por difração de raios-X nas diferentes composições. Nota-se que existe uma grande diferença entre os coeficientes das várias fases existentes, de tal modo que a simples mudança da proporção entre as mesmas em uma massa é capaz de alterar bruscamente a expansão térmica resultante.

Os resultados da difração de raios-X estão apresentados na Tabela 7 e esquematizados na Figura 5. Conforme adiciona-se dolomita à composição padrão, primeiramente

Tabela 6. Coeficientes de expansão médios das fases identificadas por difração de raios-X ($\alpha \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

Fases / referência	(10)	(5)*	(6)**	(11)
Quartzo (SiO ₂)	12	14,9		
Mulita (Al ₆ Si ₂ O ₁₃)	5,8	5,3	5,2	
Anortita (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	4,3			
Wolastonita (CaSiO ₃)	9,6			
Clinoestatita (MgSiO ₃)	8,2			8
Guelenita (Ca ₂ Al ₂ SiO ₇)				8
Periclásio (MgO)		13,5		10,5
Diópsido (CaMgSi ₂ O ₆)	6,8	7,6		9,2
Espinélio (MgAl ₂ O ₄)			8,4	8,3

* α_T (0-1000 °C)

** α_T (25-1000 °C)

verifica-se uma redução da expansão térmica total, promovida pela redução da quantidade de quartzo. Conforme aumenta-se o teor de dolomita (D10 e D15) a expansão térmica tende a aumentar em virtude da formação de fases de elevada expansão térmica, como a clinoestatita, o periclásio e o diópsido. A partir de 15% de adição de dolomita, a porosidade passa a exercer influência marcante, produzindo uma leve queda na expansão térmica total. Tais resultados comprovam que a expansão térmica está dire-

Tabela 7. Fases identificadas por difração de raios-X e composição semi-quantitativa.

Fases Presentes	D0	D5	D10	D15	D20	D25
Quartzo	94,4	87,2	82,3	64,0	54,7	61,4
Mulita	2,9	6,0	6,2	8,1	4,4	2,4
Anortita	2,7	6,9	9,6	18,3	18,8	15,7
Clinoenstatita	-	-	1,9	2,5	2,5	2,4
Periclásio	-	-	-	3,5	4,4	4,0
Diópsido	-	-	-	3,6	4,7	4,1
Guelenita	-	-	-	-	9,0	8,3
Espinélio	-	-	-	-	2,2	1,8

tamente relacionada com as fases presentes e as características microestruturais e mostram-se coerentes com o trabalho de Yekta⁸ e com os estudos da Sacmi⁹, a respeito dos efeitos da introdução de dolomita em massas de revestimentos.

Conclusões

A composição da massa altera consideravelmente a expansão térmica de revestimentos cerâmicos, pois afeta de maneira direta as reações durante a queima que determinam as fases presentes e a porosidade no produto final.

O controle da retração de queima, bem como da resistência ao choque térmico da massa podem ser feitos com a adição de calcita ou dolomita. Os resultados comprovaram, no entanto, que a adição de calcita é muito mais efetiva em virtude da maior quantidade de carbonato de cálcio que a mesma introduz na massa.

A avaliação da expansão térmica de um material deve levar em conta a curva dilatométrica e não pode ser resumida no coeficiente de expansão térmica até 325 ou 400 °C, como é usual nos meios industriais. Em muitos casos, as curvas são pouco alteradas até esta temperatura, mas sofrem grandes alterações em temperaturas superiores. Para o acordo massa-esmalte é preciso considerar a dilatação até a temperatura equivalente ao acoplamento do vidro com o suporte (600-700 °C).

Referências Bibliográficas

- 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.
- MARINO, L.F.B., BOSCHI, A.O., “A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos. Parte I: Introdução, Aplicação e Composição da Massa”, *Cerâmica Industrial* 3, (1-2), 17-21, 1998.
- MARINO, L.F.B., BOSCHI, A.O., “A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos. Parte II: Efeitos das Condições de Fabricação”, *Cerâmica Industrial* 3, (3), 23-33, 1998.
- MARINO, L.F.B., BOSCHI, A.O., “A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos. Parte III: Efeitos da Adição de Calcita”, *Cerâmica Industrial* 3, (4-6), 18-23, 1998.
- KINGERY, W.D., “Introduction to Ceramics”, John Wiley and Sons, 2^a Ed., 1976.
- MORREL, R., “Handbook of Properties of Technical & Engineering Ceramics”, Part One: “An introduction for the engineer and designer”, HMSO, London, 1^a Ed.
- FUNCK, J.E., “Designing the optimum firing curve for porcelains”, *Am.Ceram.Soc.Bull.* 62(6), 1982, 632-635.
- YEKTA, B.F.; ALIZADEH, P., “Effect of carbonates on wall tile bodies”, *The AmCeram.Soc.Bull.*, vol.75, (5), may 96.
- “Tecnología de la Fabricacion de Azulejos”, Asso-ciacion de Tecnicos Ceramicos, Sacmi, Centro Experimental Sacmi.
- AMORÓS, J.L., BLASCO, et.al., “Acuerdo esmalte-soporte (II). Expansión térmica de soportes y esmaltes cerâmicos”, *Tecnica Ceramica*, 179, 644-657.
- AHRENS, T.J., “Mineral Physics and Crystallography”, ed. 1995, American Geophysical Union.
- BOCH, P.; GLANDUS, J.C., “Porosity effects on mechanical properties of ceramics”, *Interceram* (3), 1984, 37-40; 1983.
- SORREL, C.A., “Phase Analysis”, *Engineered Materials Handbook*, vol.4, “Ceramic Glasses”, ASM International, 557-563.
- IBAÑEZ, A.; PENA, P.; SANDOVAL, F., “Modification of the Inert Component in Wall Tile Bodies”, *Am.Ceram.Soc.Bull.*, vol.71, n^o11, 1992, 1661-1668.