

Controle da Deformação Piroplástica em Massas de Porcelanas Triaxiais usando a Análise Dilatométrica

J.J. Restrepo¹, D.R. Dinger²

¹*Electro-porcelana Gamma S.A., Antioquia, Colombia*

²*Ceramic Engineering, Clemson University, Clemson, SC, USA*

e-mail: dennis@dingerceramics.com

Resumo: As deformações piropelásticas de 13 composições porcelânicas triaxiais foram medidas durante a queima. Os resultados dos índices das deformações piropelásticas variaram de mais de 30 cm⁻¹ a 9 cm⁻¹. Este intervalo de deformações resultou das variações da composição, no que se refere ao teor de álcalis, à razão potássio/sódio, ao conteúdo de quartzo livre e à distribuição de tamanho das partículas do quartzo adicionado. Composições foram preparadas com argilas, caulins e feldspatos colombianos, e um quartzo norte-americano. Concluiu-se que as curvas de dilatação térmica e o grau de desenvolvimento de um “patamar de mulitização”, no intervalo de temperatura de 1150 a 1300 °C, constituem um método simples de laboratório para prever deformações piropelásticas.

Palavras-chaves: *porcelana, deformação piropelástica, dilatométria*

1. Introdução

Após a queima as massas cerâmicas triaxiais podem conter de 50 a 80 % em volume de fase vítrea contínua. A fase vítrea liga as partículas cristalinas, residuais ou formadas durante a queima, ajuda a produzir transluzidez e também aumenta a resistência à ruptura dielétrica (dielectric breakdown strength) das porcelânicas elétricas. Um importante problema decorrente do desenvolvimento desta fase vítrea durante a queima é a sua baixa viscosidade em temperaturas elevadas, a qual pode causar deformação piropelástica das peças.

A deformação piropelástica não deve ser confundida com o empenamento durante o processo de queima. O empenamento é causado pela retração diferencial durante a secagem e/ou queima como uma consequência das operações de conformação. O empenamento pode ocorrer em qualquer direção. A deformação piropelástica sempre resulta no arqueamento direcionado para baixo sob a força da gravidade. O desenho da peça tem uma grande influência sobre este problema uma vez que pode aumentar ou diminuir a propensão de a peça se deformar.

Embora muitas técnicas experimentais diferentes tenham sido usadas para estudar o comportamento das porcelanas triaxiais durante a queima, a deformação piropelástica ainda é um problema em muitas indústrias.

O objetivo geral desta pesquisa foi estudar as variáveis

relacionadas à composição da massa que podem aumentar ou diminuir a deformação piropelástica de composições triaxiais de porcelanas. Os objetivos específicos foram estabelecer os efeitos do conteúdo total de álcalis, da relação potássio/sódio, do conteúdo de quartzo livre, da distribuição de tamanho das partículas (DTP) do quartzo adicionado, e da distribuição de partículas dos minerais que aportam alumina sobre: 1) a deformação piropelástica, 2) o desenvolvimento de mulita secundária, 3) o “patamar de mulitização” da curva dilatométrica, 4) as taxas de dissolução do quartzo, e 5) os índices piropelásticos medidos.

2. Reações de Queima

2.1. Mulita primária × mulita secundária

De acordo com Chakravorty e Chosh¹ quando a caulinita é aquecida a 980 °C, ela se decompõe em uma fase minoritária conhecida como espinélio de Si-Al ou mulita cúbica, em uma fase minoritária de mulita ortorrômbica primária fracamente cristalina, uma fase de silicatos de alumínio amorfo, devido à presença de álcalis, e SiO₂ amorfo. Ao se continuar aquecendo, o espinélio Si-Al e os silicatos de alumínio amorfo produzem dois tipos de mulita. Chakravorty e Chosh¹ postularam que a presença de ligações Si-O-Al na caulinita são as princi-

pais responsáveis pela facilidade para a formação de mulita. Nas misturas sintéticas de óxidos, tais ligações devem ser desenvolvidas através de reações no estado sólido entre Al_2O_3 e SiO_2 , o que é um processo mais lento com uma energia de ativação mais elevada.

O espinélio Si-Al e o silicato de alumínio amorfo, formados a partir da caulinita a 980 °C, são duas fontes diferentes de tais ligações Si-O-Al que produzem mulitas em duas formas distintas.

O espinélio se transforma rapidamente em mulita primária entre 1150 e 1250 °C e a mulita secundária nucleia e cresce lentamente a partir da fase de silicato de alumínio amorfo. Schroeder e Guertin² mostraram que a mulita secundária somente se cristaliza a partir do material fundido.

As duas mulitas produzidas através destes dois mecanismos são diferentes. A mulita desenvolvida a partir do espinélio Si-Al, chamada mulita primária, forma blocos grandes e cristais lamelares e pouco contribui para o aumento da resistência mecânica das peças de porcelana. A mulita cristalizada a partir da fase de silicato de alumínio amorfo é chamada mulita secundária. Estes cristais, que são aciculares ou na forma de agulhas, ajudam a reforçar o sistema da mesma forma que as fibras reforçam os compósitos³. Embora a difração de Raios X não possa distinguir entre os dois tipos de mulita, o microscópio eletrônico de varredura pode fazê-lo facilmente².

Como a mulita primária é desenvolvida a partir do espinélio Si-Al, seus precursores são principalmente os argilominerais. Por outro lado, os cristais aciculares de mulita secundária somente se formam pela cristalização a partir de material fundido. O silicato de alumínio amorfo, formado pelas reações entre o feldspato e os argilominerais, fornece o líquido necessário.

As agulhas de mulita secundária formam estruturas semelhantes a árvores nas regiões vítreas do feldspato fundido, geralmente formadas nas interfaces argila-vidro. Schroeder e Guertin² afirmaram que o feldspato potássico é o líquido mais efetivo para o crescimento da agulha de mulita. Embora eles não tenham explicado a razão, aparentemente isto se deve às viscosidades mais elevadas da fase amorfa rica em potássio, em comparação à formada a partir do feldspato sódico. As fases líquidas de viscosidades mais altas são conhecidas por aumentarem as taxas de nucleação e crescimento dos cristais de mulita secundária acicular⁴. Lundin⁵ mostrou que a formação da fase mulita (e sua distribuição entre os restos das partículas de argila e feldspatos) é controlada pelas magnitudes relativas das taxas de difusão dos componentes de álcalis e alumina e pela superfície de contato e distância de difusão.

A mulita secundária tem uma estrutura ortorrômbica. Ela tem uma energia de cristalização elevada (aproximadamente 300 Kcal/mol), e cresce preferencialmente ao longo de eixo c^2 . Como a distribuição dos componentes da massa é aleatória, a orientação preferencial das agulhas

não deveria ocorrer durante a formação das mesmas nas massas de porcelanas triaxiais. Assim sendo, os cristais na forma de agulha crescem em todas as direções, se entrelaçando em uma rede tridimensional. Esta rede de agulhas entrelaçadas reforça a matriz vítrea, aumenta a resistência da porcelana e reduz a deformação pirolástica.

2.2. A fase amorfa

O volume e a viscosidade da fase líquida são dois fatores que afetam fortemente a nucleação e o crescimento da mulita, assim como a deformação pirolástica. A fase líquida deve permitir que a densificação ocorra em um tempo razoável, sem que a peça se deforme em função da força da gravidade. Um volume mínimo de líquido deve estar presente para molhar completamente os contornos de grãos, para favorecer o processo de difusão e para garantir a vitrificação. A quantidade de líquido também varia com as propriedades do líquido e a porosidade entre as partículas.

Quanto maior a porosidade inicial do compacto antes da queima, maior a retração, a quantidade de líquido necessária e o tempo requerido para a vitrificação e a densificação. Tempos de queima mais longos, porém, são indesejados quando se tenta controlar a deformação pirolástica. Por isso é importante trabalhar com massas capazes de atingir eficiências de empacotamento razoavelmente elevadas.

Uma fase líquida de alta viscosidade também pode ajudar a prevenir o sistema de se deformar pirolasticamente. Como mencionado anteriormente, as fases líquidas de alta viscosidade aumentam a nucleação e as taxas de crescimento dos cristais aciculares de mulita secundária⁴, que reforçam o sistema. A viscosidade não depende somente da temperatura, mas também da composição^{4,6}. A maior parte da densificação resulta do fluxo viscoso sob a pressão capilar dos poros pequenos. Embora a taxa de densificação possa ser elevada mudando a composição para reduzir a viscosidade da fase vítrea, a viscosidade não deve ser tão baixa a ponto de causar deformação apreciável durante o tempo necessário para a densificação.

Os grandes íons monovalentes sódio e potássio afetam tanto a viscosidade do vidro como o seu intervalo de temperatura de trabalho. De acordo com o diagrama de fase⁷, o sódio produz fases de silicato vítreo em temperaturas mais baixas que o potássio em composições porcelânicas que contém aproximadamente 20% em peso de alumina/70% em peso de sílica.

2.3. Dissolução do quartzo

De acordo com Kingery e outros⁴ e Chu⁸, que estudaram os efeitos de feldspatos potássicos em porcelanas triaxiais, nenhum quartzo observado muda até aproximadamente 1250 °C. Entretanto, Lundin⁵ afirmou que o feldspato potássico sempre contém um pouco de feldspato sódico, e a dissolução do quartzo começa a aproximadamente 1200 °C. Sheckler e Dinger⁹ mostraram que a dis-

solução do quartzo começa a aproximadamente 870 °C nos vidros sílica-cálcio-sódio. Eles também mostraram que as temperaturas nas quais os grãos de quartzo começam a derreter dependem fortemente do tamanho das partículas de quartzo, quanto menores as partículas mais baixa a temperatura. Kingery e outros⁴ afirmaram que uma variação do tamanho das partículas de 10 para 1 µm poderia melhorar em 10 vezes a cinética de sinterização. A combinação dessas afirmações sugere que a temperatura na qual o quartzo começa a dissolver e interagir com os materiais ao seu redor assim como a cinética das transformações sofridas pelo sistema são fortemente influenciadas pela composição e distribuição do tamanho das partículas.

3. O Patamar de Multitização

As porcelanas triaxiais retraem a aproximadamente 900 °C devido ao desenvolvimento da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com estrutura tipo espinélio a partir das argilas e ao início da sinterização. A aproximadamente 1050 °C, o feldspato começa a fundir e a retração acelera.

Gilson¹⁰ mostrou que a retração acelerada continua até aproximadamente 1200 °C, quando o patamar de multitização aparece. Este patamar representa uma região de taxa de retração reduzida conforme a temperatura aumenta, como mostrado para 3 amostras de porcelanas elétricas¹¹⁻¹², curvas B-D, na Fig. 1. Na sua forma mais extrema, neste intervalo a curva de expansão pode assumir a forma de um patamar horizontal, como apresentado por uma peça de louça sanitária¹⁰ (curva A, Fig. 1).

De acordo com Funk³, o patamar de multitização resulta de duas reações ocorrendo a taxas diferentes. Antes, durante e depois do patamar de multitização, a viscosidade da fase vítrea está decrescendo e o montante de vidro aumentando devido a fusão do feldspato e a dissolução parcial pelos álcalis da mulita primária e do quartzo. Assim que os álcalis deixam do feldspato, a mulita secundária se cristaliza a partir dos restos das partículas de feldspato, aumentando consideravelmente a viscosidade do compósito vidro/mulita secundária e restringindo a deformação do corpo.

Gilson¹⁰ notou que a massa com a deformação piropelástica mais baixa (índice de deformação piropelástica de aproximadamente 10 cm⁻¹) apresentou o melhor desenvolvimento do patamar de multitização. A massa desenvolvida por Gilson, que tinha um teor de sódio relativamente elevado, proveniente da nefelina sienita que foi usada como fonte de álcalis, apresentou um intervalo de maturação relativamente estreito durante a queima (> 1h) e não continha quartzo livre.

4. Experimental

4.1. Matérias-primas

Sete matérias-primas colombianas, incluindo dois caulins, três argilas e dois feldspatos, e um quartzo norte

americano (“*Sil-Co-Sil*”, U.S. Sílica, Berkeley Springs, WV), foram usadas para preparar as massas. As análises química e mineralógica dos materiais colombianos foram fornecidas pelo *Sumicol* (Medellin, Colombia, South América).

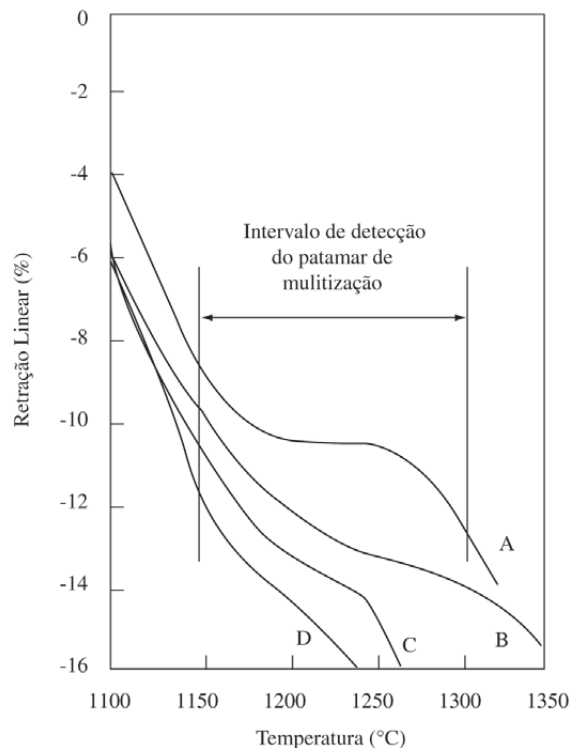


Figura 1. O patamar de Multitização nas massas cerâmicas: curva A é referente a uma massa de louça sanitária segundo Gilson¹⁰; curvas B-D são massas porcelânicas elétricos segundo Curtis¹² e Kneickerbocker e outros¹¹.

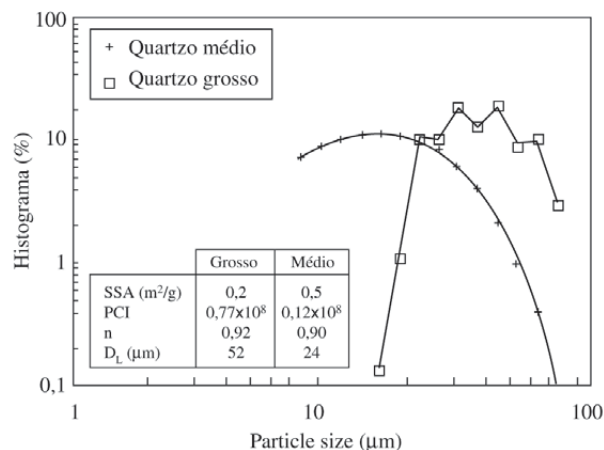


Figura 2. Distribuição de tamanho das partículas e propriedades do quartzo médio e grosso.

Tabela 1.

Minerais	Matérias-Primas						
	K1	K2	C1	C2	C3	F1	F2
Caulinita	80,0	65,2	69,7	55,0	25,1	-	8,0
Llita	13,0	26,1	6,0	5,3	40,7	-	-
Quartzo	-	2,7	14,7	33,4	28,0	38,0	35,0
Feldspato Na	-	-	-	-	0,5	29,0	23,0
Feldspato K	-	-	-	-	0,2	20,0	30,0
Feldspato Ca	-	-	-	-	0,9	2,0	2,0
Gibbsita	2,0	-	3,6	1,1	-	-	-
Mica	-	-	-	-	-	10,0	-
Óxidos							
Al ₂ O ₃	36,2	36,2	28,8	22,4	21,1	13,6	14,3
SiO ₂	46,0	46,1	52,2	60,8	65,4	77,2	75,3
K ₂ O	0,2	0,4	0,5	0,5	3,3	4,2	5,1
Na ₂ O	0,1	0,4	0,1	0,1	0,7	3,1	2,5
MgO	0,1	0,1	0,5	0,3	0,3	0,1	0,1
CaO	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2
TiO ₂	1,4	1,8	3,2	1,0	1,6	-	-
Fe ₂ O ₃	1,4	1,3	2,3	1,5	0,9	0,2	0,4
PPC							
MBI	7,2	7,8	9,5	13,3	5,1	-	-
SSA [m ² /g]	23,4	36,0	30,9	31,0	12,3	2,0	3,4
PCI 10-14	33,6	17,8	19,6	13,4	2,7	0,008	0,01
n	0,19	-0,39	-0,19	-0,33	0,09	0,91	0,74
DL [µm]	15,0	26,0	33,0	32,0	26,0	31,0	26,0

K1 e K2 são Caulins; C1, C2 e C3 são Argilas; F1 e F2 são Feldspatos.

Programas de computador PPC¹³⁻¹⁸ foram usados para calcular as propriedades PPC (Predictive Process Control) apresentadas nas Tabelas 1 e 2 a partir de dados sobre a DTP e a superfície específica (SE). Medidas da DTP das argilas e caulins foram realizadas após a dispersão de alta intensidade (HID - agitador de alta velocidade >1524 m/min) de frações maiores que 325 mesh. DTPs do feldspato e do quartzo foram medidas após a dispersão com uma sonda ultrasônica. A Fig. 2 mostra a DTP e as propriedades do quartzo médio e fino.

4.2. Distribuição de tamanho de partícula, superfície específica e dilatometria

A análise do tamanho de partícula de cada material foi feita usando técnicas de sedimentação automática (Sedigraph 5100, Micromeritics, Norcross, GA). Aproximadamente 3,8g do quartzo e do feldspato secos foram dispersos com ultrassom (Model V1A, Sonics & Materials, INC., Danbury, CT) por 3 min, com uma potência de aproximadamente 60 W em 50 ml de uma solução de hexametáfosfato de sódio - 0,1%.

Para os caulins e argilas plásticas, as suspensões de 50% em peso foram preparadas por meio de dispersão de alta intensidade (Kady Mill, Kinetic Dispersion Corp., Scarborough, ME) durante 45 min. A solução de silicato de sódio (1,32 g/ml, Humco Laboratory, Texarkana, TX) foi usada como defloculante. As partículas de tamanhos maiores que 325 mesh foram removidas por meio de peneiramento, depois de 30 min de dispersão de alta intensidade. As análises do tamanho de partículas foram então feitas sobre amostras de pó contendo aproximadamente 3,8g, as quais foram diluídas e dispersas como já descrito para o quartzo.

O analisador de área superficial de múltiplos pontos (Gemini 2360, Micromeritics, Norcross, GA) foi usado para medir a SE das amostras secas de cada matéria-prima.

O dilatômetro (Orton Model 1600, Westerville, OH) foi utilizado para determinar o comportamento dilatométrico de amostras cilíndricas (2,5 cm de extensão × 0,5 de diâmetro) das argilas e caulins preparadas por colagem de barbotina. As medidas foram feitas desde a temperatura ambiente até 1300 °C, com taxa de aquecimento de 3 K/min.

4.3. Barbotina e preparação das amostras

Os pontos de controle para todos as massas experimentais foram os módulos de distribuição de tamanho de partícula igual a 0,20, as superfícies específicas de 11,5 m²/g, e os índices de azul de metileno (MBI) de 3,2. Programas PPC¹³⁻¹⁸ e um programa de otimização¹⁹ foram usados para projetar as 13 composições experimentais. Os conteúdos de óxidos (Al₂O₃, SiO₂, K₂O, Na₂O, MgO, CaO, TiO₂, Fe₂O₃), o conteúdo total de álcalis (K₂O+Na₂O), o conteúdo de quartzo livre, a distribuição

de tamanho de partículas (DTP) dos caulins (mudanças entre caulins K1 e K2), a DTP das frações de quartzo adicionado (mudança entre as frações média e grossa) e o módulo de DTP (n) foram variados em diferentes níveis. As composições e propriedades das 13 massas experimentais estão na Tabela 2.

Foram confeccionadas 10 amostras de cada composição experimental. As barbotinas contendo 4 kg de massa seca foram agitadas por 45 min usando silicato de sódio como defloculante. As suspensões das massas de 1 a 8

Tabela 2. Composição das massas (% em peso) e caracterizações.

Matéria-Prima	Massas												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
K1	13,8	-	13,8	-	18,1	-	18,7	-	14,6	-	15,5	20,5	-
K2	-	14,5	-	13,2	-	17,5	-	11,8	-	19,8	-	-	20,5
C1	12,4	-	11	-	12	6,8	16,6	14,2	11,6	8,1	12,4	14,5	14,5
C2	-	-	-	-	3,6	3,4	1,4	-	-	3,8	-	-	-
C3	21,7	42,5	24,7	44,5	7,3	12,5	-	20,2	26	13,6	27,8	27	27
F1	-	-	-	-	48,7	46,7	52,5	42,7	-	50,8	-	-	-
F2	40,9	29,9	39,3	29,1	-	-	-	-	41,2	-	44,3	38	38
MQ	11,2	13,1	-	-	10,2	13,1	-	-	-	-	-	-	-
CQ	-	-	11,2	13,2	-	-	10,8	11,1	6,6	3,9	-	-	-
Minerais													
Argila Caulinita	28,4	22,5	28,1	22,1	26,7	21,2	27,3	22,7	29,6	24,1	31,6	36,3	33,3
Argila Ilita	11,4	21,2	12,5	21,6	6,2	10,3	3,5	12,2	13,2	11,4	14,1	14,5	17,2
Quartzo	33,4	35,8	33,5	36,2	33,8	36,9	33,7	35,4	30	30	25,1	23	23,5
Feldspato - Na	9,5	7,1	9,2	6,9	14,2	13,6	15,2	12,5	9,6	14,8	10,3	8,9	8,9
Feldspato - K	12,3	9,1	11,8	8,8	9,8	9,4	10,5	8,6	12,4	10,2	13,3	11,5	11,5
Feldspato - Ca	1	1	1	1	1	1	1,1	1	1,1	1,1	1,1	1	1
Gibbsita	0,7	0	0,7	0	0,8	0,3	1	0,5	0,7	0,3	0,8	0,9	0,5
Mica	0	0	0	0	4,9	4,7	5,3	4,3	0	0	5,1	0	0
Óxidos													
Al ₂ O ₃	19	18,5	19	18,3	19	18,1	19	18,4	20	20,1	21,4	22,7	22,7
SiO ₂	69	70	69	70,3	69,4	71	69,5	70,1	67,4	67,7	65,1	63,3	63,3
K ₂ O	2,9	3	2,9	3	2,4	2,5	2,3	2,5	3	2,7	3,3	2,9	3
Na ₂ O	1,2	1,1	1,2	1,1	1,6	1,6	1,7	1,5	1,2	1,8	1,3	1,2	1,2
MgO	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
CaO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
TiO ₂	0,9	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	1	1	0,9	1,1	1,2	1,3
Fe ₂ O ₃	0,8	0,7	0,8	0,7	0,8	0,7	0,8	0,8	0,9	0,7	0,9	1	1
Propriedade PPC													
MBI	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,1	3,1	3,3	3,5	3,5	3,7	4,2	4,4
SSA (m ² /g)	11,2	11,5	11	11,2	11	12	11	12	11,6	13,5	12,4	13,9	16,5
PCI×10 ⁻¹⁴	20,7	13,1	19,2	12,1	49,3	39,7	38,8	36,2	13,5	59,1	14,3	8,3	31,2
N	0,23	0,18	0,23	0,17	0,26	0,21	0,21	0,21	14	23	17	21	16
DL (µm)	57	61	56	71	73	130	128	113	77	69	51	33	39
Por. (vol%)	4,4	5,7	4,5	5,8	3,3	3,7	3,8	3,9	6,4	3,8	6,1	6,1	6,4

Porosidade das matérias-primas calculada através de programas PPC¹³⁻¹⁸.

foram preparados com dispersão de alta intensidade (DAI). As frações maiores que 325 mesh das argilas plásticas e do caulim grosso (K1) foram removidas antes da confecção das barbotinas, por meio de peneiramento depois de 30 min de DAI. As massas de 9 a 13 foram preparadas a partir das suspensões acima, mas com dispersão menos intensa. O caulim mais fino (K2), quando necessário, foi adicionado as barbotinas da argila plástica/dispersões K1 e as misturas foram dispersas por mais 15 min. Finalmente, as frações de feldspatos e quartzo foram adicionadas e dispersas por mais 20 min. Durante todo o processo, o silicato de sódio foi adicionado para manter as viscosidades da barbotina dentro de limites aceitáveis.

As densidades específicas e viscosidades das barbotinas foram então ajustadas com água e/ou silicato de sódio utilizando um misturador de baixa intensidade. As densidades específicas foram ajustadas entre 1,80-1,82 g/ml. As viscosidades foram ajustadas entre 930-980 mPa.s (Model LVTDV-II, Brookfield, 60 rpm, Spindle 3, Stoughton, MA). Logo após os ajustes da viscosidade, as barbotinas foram colocadas em moldes de gesso para produzir barras de 20 × 3 × 1 cm. As amostras na forma de barras foram secas em um secador de laboratório.

4.4. Deformação pirolástica

Os testes de deformação pirolástica foram realizados em 6 amostras de cada composição experimental. Os extremos de cada barra foram lixados em um ângulo de 45° e as barras foram colocadas para a queima no forno sobre um suporte refratário com paredes laterais com ângulo combinado de 45°, como mostrado esquematicamente na Fig. 3. Os suportes refratários foram cobertos com uma camada de suspensão de caulim fino para prevenir a adesão das amostras durante a queima. As amostras foram queimadas desde a temperatura ambiente até 900°C em 900 min, a seguir a temperatura foi elevada até 1235 °C

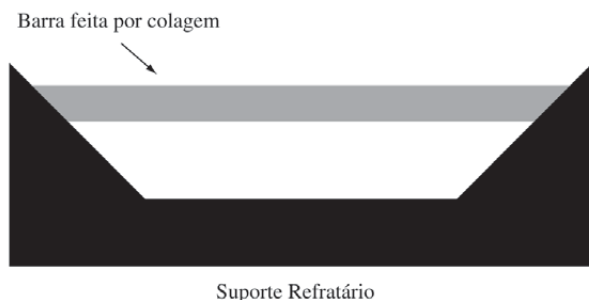


Figura 3. Esquema do suporte refratário e a barra moldada como usada na queima para determinação do índice de deformação pirolástica.

em 180 min e permaneceu por 240 min a 1235 °C. Os cones pirométrico Orton para todas as queimas variaram entre 11⁶ e 12⁶.

Os índices de deformação pirolástica foram calculados para as barras deformadas usando a seguinte equação:

$$PI = S \cdot D^2 / L^4$$

Sendo que:

PI: índice de deformação pirolástica;

S: deformação máxima (cm);

D: espessura da barra (cm);

L: distância na horizontal entre as extremidades da barra (cm).

Como medida do grau de vitrificação alcançado durante a queima, foram realizados testes de absorção de água em cada barra queimada. As barras imersas foram fervidas por 2 h e permaneceram submersas por mais 24 h. A vitrificação foi considerada adequada quando a absorção da água foi menor que 0,5%.

5. Resultados e Discussão

Todas as peças queimadas tinham absorção de água menor que 0,5%, o que as qualificavam como porcelana. Acredita-se que pequena variação do grau de vitrificação alcançado, para todas as composições experimentais, se deva ao estreito intervalo do teor de álcalis (4,0 a 4,2% em peso).

5.1. Efeito da relação do potássio para o sódio sobre o patamar de multização

A Fig. 4a mostra as curvas da retração linear das massas 3 e 7 entre 1000 °C e 1300 °C. As duas massas continham aproximadamente o mesmo teor de quartzo livre (aproximadamente 33,6% em peso) e de álcalis (4,0% em peso). A principal diferença entre as duas massas era a razão potássio/sódio, que era 2,4 para a massa 3 e 1,4 para a massa 7. Essa diferença produziu uma mudança na posição do patamar de multização: o patamar para a massa 7 se deu a uma retração maior que o da massa 3, embora o patamar ocorresse na mesma temperatura. Em outras palavras, uma retração maior havia ocorrido na massa 7 quando a taxa de multização se tornou grande o suficiente para diminuir substancialmente a taxa de formação da fase líquida. Este comportamento é atribuído ao fato de que o sódio é um fundente mais enérgico do que o potássio. Portanto, a fase vítrea se formou a temperaturas mais baixas em massas com teores de sódio mais elevados e uma quantidade maior de líquido é formada nessas massas a uma dada temperatura.

A Fig. 4b mostra as curvas de retração linear das massas 3, 7 e 11. Esta figura nos ajuda a entender melhor o explicado acima. A massa 11 (sem quartzo adicionado) continha um teor de quartzo livre menor do que a massa 3

(11,2% de quartzo livre adicionado) e o total de álcalis foi aumentado de 4,1% para 4,6% do peso. A razão potássio/sódio foi mantida a um nível elevado (2,5), similar à massa 3. O teor mais elevado de álcalis deslocou o patamar de multização da posição que corresponde a massa 3 para uma nova posição que estava a um nível de retração linear ainda maior que a da massa 7. As formas do patamar de multização diferem, mas as diferenças podem ser atribuídas às diferenças nos teores de quartzo livre e álcalis.

Adições maiores de fluxos e menores teores de quartzo livre produziram maiores quantidades de líquido e retrações mais elevadas a temperaturas acima de 1100 °C.

O índice de deformação piropoplástica maior da massa 7, em relação à massa 3 (ver Tabela 3) pode ser atribuído à diferença no teor de líquido presente nestas temperaturas. Se a deformação piropoplástica fosse somente dependente do teor de líquido presente, então a massa 11 também deveria ter apresentado um índice piropoplástico mais elevado do que a massa 3, mas isso não ocorreu. De fato, tanto a massa 3 quanto a 11 apresentaram índices de deformação piropoplástica similares (12 cm⁻¹). Novamente isso parece ser uma consequência da diferença de 8,4% em peso nos teores de quartzo livre nas duas massas.

5.2. Efeito do teor de quartzo livre sobre o patamar de multização

O teor e a distribuição do tamanho das partículas do quartzo livre parecem ser responsáveis pelo grau de desenvolvimento do patamar de multização e pela largura e inclinação da curva de expansão nesse intervalo de temperatura.

A Fig. 4c apresenta as curvas de retração linear das massas 1 e 2. Como mostrado na Tabela 3, essas massas tem volumes de álcalis similares e razões de potássio/sódio similares. Além disso, ambos foram preparados com HID e ambos receberam adições de quartzo médio. A diferença entre as duas massas é o total de quartzo livre adicionado em cada uma. A massa 2 tinha um teor de quartzo livre maior do que a massa 1. O patamar de multização da massa 1 ficou melhor desenvolvido.

Resultados suplementares de difração de raios X mostraram que a fusão do quartzo começou a temperaturas abaixo de 1195 °C e continuou além de 1300 °C. Por outro lado, todas as curvas de retração linear das massas experimentais mostraram que o intervalo de temperatura para o desenvolvimento da mulita secundária estava entre 1120 e 1235 °C. Assim sendo, a formação de mulita secundária e a dissolução do quartzo ocorreram simultaneamente.

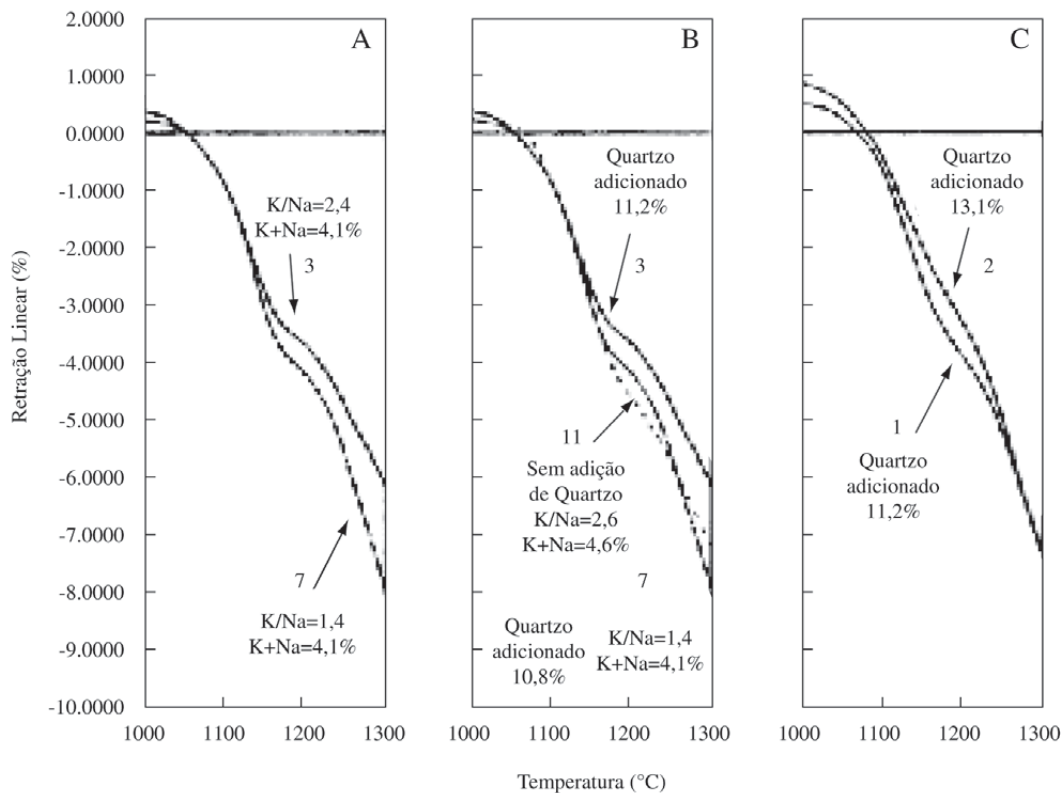


Figura 4. Curvas de expansão térmica irreversíveis no intervalo de temperatura 1000-1300 °C para massas experimentais.

Quanto maior a proporção de quartzo em uma massa, mais importante será o processo de difusão envolvido na dissolução do mesmo. Isto afetará negativamente a precipitação da mulita, mais líquido proveniente da fusão da sílica será formado, o patamar de multização será menos proeminente e a deformação piropoplástica será maior.

Todas estas interações podem ser ainda mais evidentes se quartzo mais fino for adicionado ao sistema. Quartzo mais fino, com superfície específica maior e maior número de partículas, aumenta a probabilidade dos pontos de contato quartzo-feldspato ocorrerem. Áreas superficiais mais altas também melhoram a cinética da formação de líquido.

A Fig. 5a mostra as curvas de retração linear das massas 1 e 3. A única diferença entre essas duas composições era a distribuição de tamanho das partículas do quartzo adicionado durante a preparação das massas. O quartzo médio foi adicionado a massa 1 e o grosso a 3. A massa 3 apresentou uma curva de retração linear com um patamar de multização melhor desenvolvido que a massa 1. Como era de se esperar, a massa 3 apresentou um índice de deformação piropoplástica mais baixo que a massa 1, que por sua vez apresentou um índice de deformação piropoplástica mais baixo que a massa 2 (ver Tabela 3).

A dissolução do quartzo também foi favorecida pelo aumento do teor de sódio. Provavelmente esta é a razão pela qual as massas com razão potássio/sódio menores e teores de quartzo livre mais elevados apresentarem os patamares de multização menos desenvolvidos e os níveis mais altos de deformação piropoplástica (ver Tabela 3). O teor mais elevado de sódio parece reduzir as temperaturas nas quais o quartzo começa a dissolver. Assim, muito vidro foi produzido muito rapidamente durante a queima (antes que a mulita secundária precipitasse), e uma elevada deformação piropoplástica ocorreu.

A Fig. 5b mostra as curvas de retração linear das massas 6 e 12. A massa 6 contém o maior teor de quartzo livre (36,9% do peso) e uma razão potássio/sódio baixa (1,6). Por outro lado, a massa 12 contém o menor teor de quartzo livre (23,0% do peso) e uma razão potássio/sódio elevada (2,4). A massa 6 não apresentou nenhum sinal de um patamar de multização e apresentou o maior índice de deformação piropoplástica (32,8 cm⁻¹) enquanto que a massa 12 apresentou um dos mais bem desenvolvidos patamares de multização e um dos mais baixos índices de deformação piropoplástica (9,6 cm⁻¹). A Fig. 6 mostra que a composição 6 desenvolveu mais vidro antes e durante o processo de multização do que as massas 3 e 13, que eram massas com excelentes índices

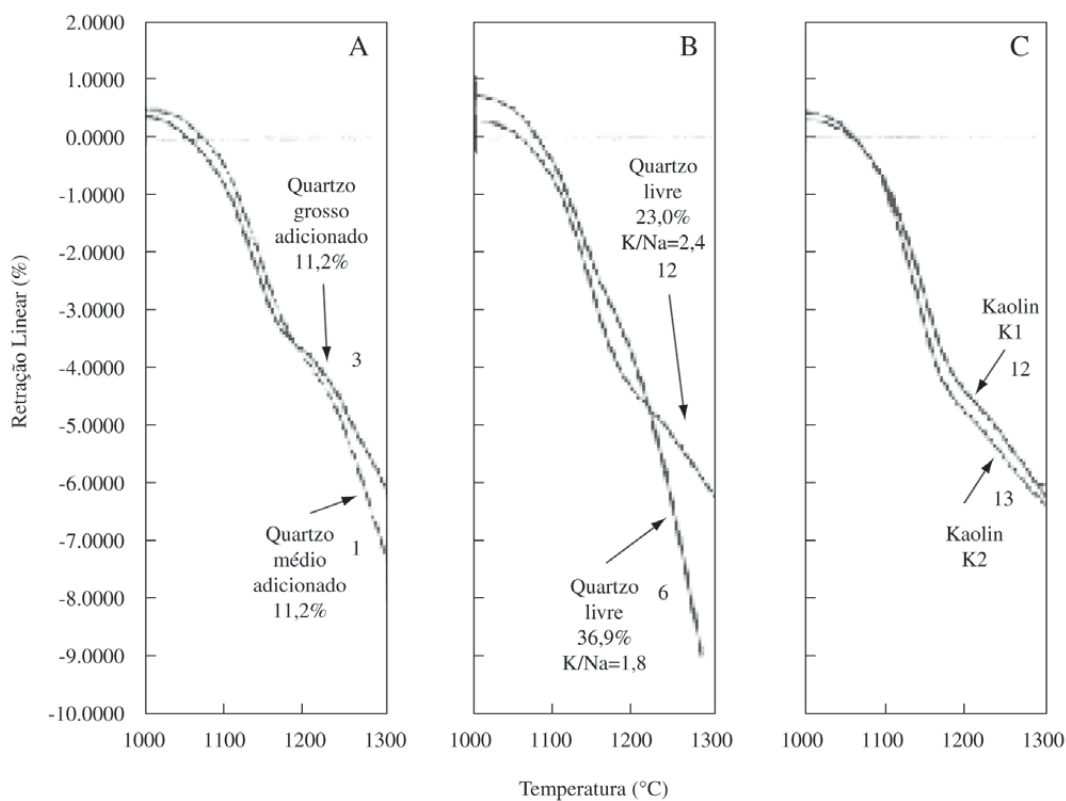


Figura 5. Curvas de expansão térmica irreversíveis sobre o intervalo de temperatura 1000-1300 °C para mais massas experimentais.

piroplásticos (12 e 8,7 cm⁻¹), respectivamente.

5.3. Efeito da DTP do Caulim sobre o patamar de Multitização

A Fig. 5c mostra as curvas de retração linear das massas 12 e 13. A principal diferença entre elas é a distribuição de tamanho de partículas dos caulins usados na sua preparação. A massa 12 foi preparada com o caulim K1 (n = 0,19 e SE = 23,4 m²/g). A massa 13 foi preparada com o caulim K2, mais fino (n = -0,39 e SE = 36,0 m²/g). Estas massas apresentaram apenas pequenas diferenças na retração linear. Também apresentaram deformações piroplásticas muito similares.

A diferença dos desempenhos dessas massas foi tão pequena que sugere que a DTP da fração de caulim tem pouco efeito sobre a deformação piroplástica. Esses dois caulins pro-

duziram índices piroplásticos baixos e similares nas massas com baixos teores de quartzo e razões potássio/sódio altas.

5.4. Teste de deformação piroplástica

A Tabela 3 apresenta os resultados do teste de deformação piroplástica juntamente com um resumo de algumas das características das composições das massas experimentais. A Tabela 4 mostra o índice de deformação piroplástica (PI), a derivada do coeficiente de expansão térmica (DCE, que é a inclinação da tangente à curva de retração linear em cada temperatura) no centro do patamar de multitização, e o comprimento do patamar de multitização (calculado como a diferença entre as temperaturas inicial e mediana do patamar) para cada composição experimental.

A conclusão mais importante que surge das informa-

Tabela 3. Resultados do ensaio de determinação da deformação piroplástica.

Corpo #	PI (cm ⁻¹)		K ₂ O/Na ₂ O	K ₂ O + Na ₂ O (wt%)	Quartz (wt%)	Quartz Type
	Av	n				
1	14	0,27	2,4	4,1	33,4	M
2	16,9	0,64	2,7	4,1	35,8	M
3	12	0,19	2,4	4,1	33,5	C
4	16,3	0,37	2,7	4,1	36,2	C
5	17,8	0,98	1,5	4	33,8	M
6	32,8	3,07	1,6	4,1	36,9	M
7	17,8	1,1	1,4	4	33,7	C
8	25,6	1,03	1,7	4	35,4	C
9	14,3	0,42	2,5	4,2	30	C
10	25	0,89	1,5	4,5	30	C
11	12	0,37	2,5	4,6	25,1	N
12	9,6	0,49	2,4	4,1	23	N
13	8,7	0,16	2,5	4,2	23,5	N

Tabela 4. Características do “Patamar de Multitização”.

Corpo #	PI (cm ⁻¹)		Ts (°C)	DCEm (10 ⁻⁶ cm/cm/°C)	Ts-Tm (°C)
	Av	n			
1	14	0,27	2,4	4,1	33,4
2	16,9	0,64	2,7	4,1	35,8
3	12	0,19	2,4	4,1	33,5
4	16,3	0,37	2,7	4,1	33,5
5	17,8	0,98	1,5	4	33,8
6	32,8	3,07	1,6	4,1	36,9
7	17,8	1,1	1,4	4	33,7
8	25,6	1,03	1,7	4	35,4
9	14,3	0,42	2,5	4,2	30
10	25	0,89	1,5	4,5	30
11	12	0,37	2,5	4,6	25,1
12	9,6	0,49	2,4	4,1	23
13	8,7	0,16	2,5	4,2	23,5

ções apresentadas na Tabela 3 e das curvas dilatométricas é a relevância da interação entre o teor de quartzo livre e a razão potássio/sódio no controle do índice pirolástico da porcelana triaxial. A explicação da importância dessa interação está na sua influência sobre a quantidade de líquido formada antes e durante o processo de multização. Este aspecto parece ser o que mais influenciou a deformação pirolástica das composições experimentais.

Um outro fenômeno importante que apareceu nos resultados dos testes de deformação pirolástica foi o efeito positivo da HID (dispersão de alta intensidade) sobre o índice pirolástico, e os efeitos negativos correspondentes quando o mesmo não foi utilizado. A composição 9 ajuda a explicar isto. Esta composição foi desenvolvida a partir da composição 3, reduzindo-se o teor de quartzo livre que passou de 33,5% para 30,0% em peso. Os demais parâmetros foram mantidos constantes. De acordo com o nosso entendimento do fenômeno, a massa 9 deveria ter apresentado um índice pirolástico mais baixo que a massa 3, mas isto não ocorreu.

Uma possível razão para isso parece ser o fato de que a massa 9 foi preparada com uma dispersão de intensidade mais baixa, enquanto que a massa 3 foi preparada com HID. Nesse caso, a diferença dos teores de quartzo livre não foi suficiente para superar os efeitos negativos produzidos pela ausência da HID. Só foi possível reduzir o índice pirolástico de 12 cm^{-1} através de reduções substanciais do teor de quartzo livre (ver massas 12 e 13 na Tabela 3).

A dispersão de alta intensidade (HID) desaglomera as argilas, liberando partículas individuais que se aproximam dos tamanhos das partículas primárias de cada matéria-prima e produz uma melhor dispersão das mesmas. Uma vez que a dispersão mecânica de baixa intensidade não pode desaglomerar os argilominerais, a área de contato total entre as partículas de argila e as de feldspatos será pequena, ao passo que a área de contato total entre as partículas de feldspatos e quartzo será grande. Isto evidenciará os efeitos negativos da dissolução do quartzo no processo de multização e sobre o índice pirolástico. Como a HID pode liberar as partículas individuais dos aglomerados de argila e distribuí-los mais homogeneamente por todo o sistema, do que a dispersão de baixa intensidade, a HID permite às partículas de argila (presentes em números $\sim 1015/\text{cm}^3$) se colocarem entre as partículas de quartzo e feldspatos (presentes em números $\sim 1010/\text{cm}^3$) por todo o sistema. Desta forma, a HID aumenta a área exposta dos minerais que contém alumina para entrarem em contato com outros materiais.

A qualidade da formação do patamar de multização pode ser mostrada pelos parâmetros listados na Tabela 4 e pelos DCEs, cujos exemplos são mostrados na Fig. 6. A T_s (temperatura do início do patamar de multização) corresponde a temperatura mínima da derivada do coeficiente de dilatação, como apresentado pela massa 12 na

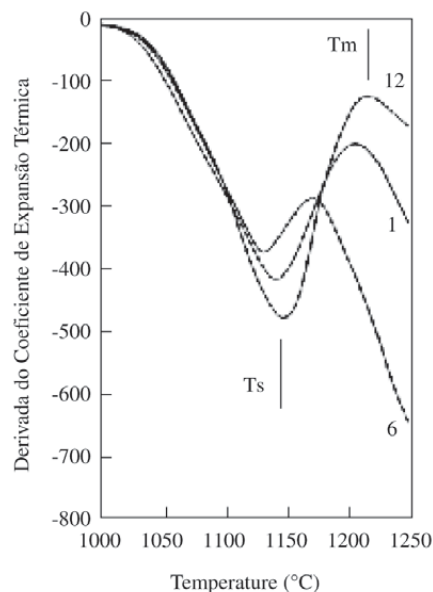


Figura 6. Coeficiente diferencial da expansão térmica sobre o intervalo de temperatura 1000-1250 °C para massas 1, 6 e 12; T_s indica o início do patamar de multização (T_m indica o meio do patamar de multização).

Fig. 6. A T_m (temperatura no centro do patamar) corresponde a temperatura do máximo local da derivada do coeficiente de expansão térmica, também mostrada pela massa 12 na Fig. 6. O DCEm é o valor da derivada do coeficiente de expansão térmica em T_m , que é facilmente obtida a partir dos dados da derivada do coeficiente de expansão. Os valores menores do DCEm, que é a taxa de variação do coeficiente de expansão linear no centro do patamar, corresponde à patamares mais planos, mais bem definidos. Na Fig. 6, o ponto de máximo local nas curvas diferenciais indica que a qualidade dos patamares de multização melhora da massa 6 para a 1 e desta para a 12, uma vez que o ponto de máximo local aumenta sua altura de -293 para -194 e para -131, respectivamente. Os intervalos de temperatura maiores, do início até o centro do patamar, $T_s - T_m$, também correspondem a patamares mais bem definidos.

Usando esses parâmetros para quantificação, o patamar extremamente bem definido na curva A da Fig. 1 teria um valor de DCEm de $0 \times 10^{-6} \text{ cm/cm}^\circ\text{C}$ e uma largura média de 90 °C. Usando dilatômetros computadorizados e curvas de expansão térmicas diferenciais que estão facilmente disponíveis hoje, esses valores podem ser facilmente medidos e obtidos.

Note que na Tabela 4 os três índices de deformação pirolástica mais baixos (PI para as massas 3, 12 e 13) correspondem aos três valores de DCEm mais baixos, e às três alturas médias mais amplas. A massa 3 tinha o valor

DCEm mais baixo de todas as amostras, embora o patamar não tenha se estendido por um intervalo de temperatura tão amplo como o das composições 12 e 13. Embora os valores do DCEm para as massas 12 e 13 sejam baixos também, essas massa apresentaram os intervalos de temperaturas mais amplos ($T_s - T_m$) de todas. Esses resultados mostraram que o desenvolvimento de um patamar de mutilização bem definido em uma massa de porcelana pode ser usado como um indicativo de baixos níveis de deformação pirolástica.

6. Conclusões

Ao longo desta pesquisa, tentou-se determinar os fatores que controlam a deformação pirolástica das massas porcelânicas triaxiais com composições aproximadas de 70% em peso de sílica por 20% em peso de alumina. As massas resultantes apresentaram índices de deformação pirolástica que variaram de aproximadamente 30 cm^{-1} a 10 cm^{-1} . Estas variações foram obtidas através do controle do teor total de álcalis, as proporções entre o potássio e sódio, o teor de quartzo livre e a distribuição de tamanho das partículas dos quartzos livres adicionados a essas massas.

As conclusões mais importantes são:

- O nível de desenvolvimento do “patamar de mutilização” nas curvas de expansão térmica é um método de laboratório fácil e relativamente rápido para prever a piroplasticidade de uma porcelana triaxial.
- Quanto maior o intervalo de temperatura do patamar de mutilização na curva do dilatômetro e quanto menor a sua inclinação, menor será a deformação pirolástica.
- Quanto menor a razão potássio / sódio dos álcalis presentes na massa, mais baixa será a temperatura na qual o primeiro líquido aparecerá durante a queima. Quanto maior a quantidade de líquido presente a uma dada temperatura durante a queima, maior será a deformação pirolástica.
- Quanto maior o total de quartzo livre (de todas as fontes) em uma massa, maior será a deformação pirolástica.
- Quanto mais fina a distribuição do tamanho de partículas do quartzo livre (de todas as fontes) em uma massa, maior será a deformação pirolástica.
- A interação entre a razão potássio / sódio e o teor de quartzo livre em uma massa, que controlam a quantidade de líquido formada antes da aceleração do processo de mutilização, é o fator mais importante no controle da deformação pirolástica da porcelana triaxial.
- Espera-se que a dispersão de alta intensidade da barbotina da massa leve a diminuição da deformação pirolástica da porcelana triaxial, através da liberação das partículas individuais que constituem os

aglomerados e que estão presentes na verdadeira DTP das matérias-primas. Esta maior dispersão maximizará a área exposta dos minerais que contém alumina e melhorará a homogeneidade da distribuição das espécies minerais na barbotina.

Embora seja necessário testar os efeitos destas variáveis em massas de produção em condições industriais, espera-se que os resultados deste estudo forneçam uma orientação substancial no sentido de se buscar reduzir a deformação pirolástica dos corpos em produção.

Agradecimentos

Os autores expressam seus agradecimentos ao Prof. James E. Funk pelo seu valioso encorajamento, orientação e sugestões que contribuíram para o sucesso deste trabalho. Os autores agradecem também a Fine Ceramic Division do Center for Engineering Ceramic Manufacturing na Clemson University e Electropercelana Gamma S. A. pelo suporte a este projeto.

Referências Bibliográficas

1. K.A. Chakravorty, K.D. Ghosh: Kaolinite-Mulite Reaction Series: The Development and significance of a Binary Aluminosilicate Phase. *J. Am. Ceram. Soc.* 74 91191) [6] 1401-1406
2. J. E. Schroeder, J. P. Guertin: Extremely High Strength Porcelain. McGraw-Edison Company, Franksville, WI, 722, Research Project 427-1, April (1978)
3. J.E. Funk: Private Communication
4. W.D. Kingery, H.K. Bowen, D. R. Uhlmann: Introduction to Ceramics. John Wiley & Sons, New York, NY (1976)
5. S. T. Lundin: Microstructure of porcelain. Microstructure of Ceramic Materials. Proceedings of a Symposium, Chapter 6, National Bureau of Standards Miscellaneous Publication 257 (1964)
6. T.H. Courtney: Mechanical Behavior of materials. McGraw Hill Publishing Company, New York, NY (1990) 336-340
7. E.M. Levin, C. R. Robbins, H.F. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists. Vol I. *Am. Ceram. Soc.*, Columbus, OH, 181 (1964) 156
8. P.K.G. Chu: Microstructures of Complex Ceramics. Third International Materials Symposium on Ceramic Microstructures – Their Analysis, Significance. And Production University of California. Berkeley, CA (1966)
9. C.A. Sheckler, D. R. Dinger: Effect of particles Size Distribution on Melting of Soda-Lime-Silica Glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) [1] 24-30
10. J.W. Gilson: The Development of a cone 3 Fast fire Sanitaryware Body, M. S. Thesis, Alfred University, (1982)
11. I.O. Knickerbocker. J.E. Funk. Funk. W. Curtis, D. Miller. G. Steere: Improvement of Electrical Porcelain

- Insulators. Electric Power Research Institute. Palo Alto, CA, EL-721-SY, Research Project 424-1, Final Report, April (1978)
12. W.F. Curtis: Firing Studies of Al_2O_3 Porcelains by irreversible Thermal Dilatometry. M. S. Thesis, Alfred University (1978)
 13. J.E. Funk, D. R. Dinger: Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions Applied to Ceramic Manufacturing. Kluwer Academic Publishers, Boston, MA (1994)
 14. J. E. Funk, D. R. Dinger: Particle-Size Analysis Routines Available on Cerabull. Ceramic Bulletin 68 (1989) [8] 1406-1408
 15. D.R. Dinger, J. E. Funk: Particle- Size Analysis Routines Available on Cerabull: Overview and MXENTRY Program. Ceramic Bulletin 69 (1990) [1] 58-60
 16. D.R. Dinger, J. E. Funk: Particle-Size Analysis Routines Available on Cerabull: The MIX 10 Program. Ceramic Bulletin 69 (1990) [2] 204-206
 17. D.R. Dinger, J. E. Funk: Particle-Size Analysis Routines Available on Cerabull: The PCI Program. Ceramic Bulletin, v. 69, n. 3, p. 326-329.
 18. Dinger, D.R.; Funk, J.E. Version 2 of Particle Size Analysis Routines Available on Cerabull. Ceramic Bulletin, v. 70, n. 4, p. 669-670, 1991.
 19. Pulgarin, A.: Simplex, Version 5.0. Mancesa Corporation, Medellin Colombia, 1991.