

Influência do Quartzo na Deformação Piroplástica de Porcelanas Triaxiais

**Henrique Cislagui da Silva^a, Nilson Schwartz da Silva^b,
Dachamir Hotza^{a,c*}**

^aPrograma de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, (PGMAT)

Universidade Federal de Santa Catarina, (UFSC), Florianópolis - SC

^bT-cota Engenharia de Materiais Cerâmicos, Tijucas - SC

^cDepartamento de Engenharia Química, (EQA)

Universidade Federal de Santa Catarina, (UFSC), Florianópolis - SC

*e-mail: hotza@enq.ufsc.br

Resumo: A produção de porcelanas triaxiais requer correta seleção de parâmetros de processo e das matérias-primas para atingir-se especificações de produto como absorção de água e resistência mecânica, sem que ocorra deformação piropilástica das peças cerâmicas. A deformação piropilástica é causada pela formação de grandes quantidades de fase líquida de baixa viscosidade durante a etapa de queima, na ausência de estruturas formadas pela mulita secundária. Diversos são os fatores que levam a formação de fases líquidas, um deles é a presença de sistemas quartzo-feldspatos na formulação. Neste trabalho, é mostrada a ação do quartzo quando este se encontra associado a dois tipos de feldspatos, sendo um a base de lítio e outro de potássio. Mostra-se a influência do quartzo proveniente de adições externas e também provenientes das próprias matérias-primas utilizadas nas massas porcelânicas. A origem do quartzo não tem influência sobre sua ação na deformação piropilástica. Isto é, tanto o quartzo proveniente de adições externas, quanto o quartzo proveniente das próprias matérias-primas causa um aumento na deformação piropilástica. Apesar de sua maior fundência, o feldspato a base de lítio causa uma menor deformação piropilástica, quando comparado a um feldspato a base de potássio.

Palavras-chave: *porcelanas triaxiais, deformação piropilástica, quartzo, feldspato*

1. Introdução

Porcelanas triaxiais constituem uma importante tipologia cerâmica que apresentam uma baixa porosidade e uma excelente performance técnica, particularmente em suas propriedades mecânicas, resistência química e ao gelo. Essa tipologia cerâmica é caracterizada pela baixa absorção de água que deve ser menor que 0,5%, porém, na maioria dos produtos a absorção encontra-se abaixo de 0,1%. As principais aplicações são louças, sanitários e isoladores elétricos.

Basicamente, porcelanas triaxiais são compostas por argilas caulínicas, quartzo e feldspato. Em alguns casos, para auxiliar a sinterização são adicionados compostos de alcalino-terrosos, como dolomita, talco ou wollastonita, ou ainda fritas cerâmicas^{3,4}.

Os ciclos de queima variam de 1 hora para louças a

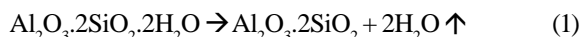
24 horas para sanitários e dependem do tipo de forno utilizado. As temperaturas de queima na maioria das vezes estão acima de 1200° C⁴. Devido às altas temperaturas de queima, ocorrem reações bastante enérgicas entre as matérias-primas, havendo a formação de grande quantidade de fase líquida, a qual atua densificando o corpo porcelânico. As características desta fase líquida formada são de grande importância para as propriedades do produto final. Um exemplo de influência da fase líquida sobre o produto é a deformação piropilástica. Deformação piropilástica é o arqueamento da peça para baixo sob a força da gravidade⁶.

Diversos são os fatores que podem levar ao surgimento da deformação piropilástica, sendo os principais: a quantidade, viscosidade e composição do líquido formado e a

presença de estruturas de mulita secundária na peça. Estes fatores são fortemente influenciados pela temperatura de queima e composição das massas.

De acordo com Dondi et al. (2003), durante a queima de porcelanas, várias são as transformações que ocorrem: decomposição dos argilominerais, fusão parcial de composições eutéticas sílica-feldspato, formação de mulita e dissolução de quartzo na fase líquida.

Segundo Carty e Senapati (1998), a estrutura cristalina da caulinita contém hidroxilas que são liberadas formando metacaulinita, segundo a Equação 1 a 550° C.



A aproximadamente 980° C, a metacaulinita se decompõe em uma fase minoritária conhecida como espinélio de $\text{SiO}_2\text{-Si} - \text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ ou mulita cúbica. Neste caso, há controvérsias a respeito de qual estrutura é formada. Em seguida, podem formar-se em uma fase minoritária de mulita ortorrômbica primária fracamente cristalina, e uma fase de silicato de alumínio amorfo devido à presença de álcalis, e SiO_2 amorfo.

Ao se continuar o aquecimento, o espinélio $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ Si-Al e os aluminossilicatos amorfos produzem dois tipos de mulita. O espinélio se transforma rapidamente em mulita primária entre 1150° C e 1250° C. Esta mulita forma grandes blocos e cristais lamelares e pouco contribui para o aumento da resistência mecânica das peças porcelânicas.

A mulita secundária nucleia e cresce lentamente a partir da fase de aluminossilicato amorfo⁷ mostraram que a mulita secundária somente se cristaliza a partir de material fundido. Este material fundido é produzido a partir da fusão eutética de feldspato com aluminossilicato e quartzo. Segundo Carty e Senapati (1998), a temperatura de fusão eutética depende do tipo de feldspato presente, em feldspatos a base de K esta temperatura é próxima aos 990° C, na presença de sódio é menor. Os cristais de mulita secundária apresentam-se na forma acicular ou de agulhas e ajudam a reforçar a peça porcelânica da mesma forma que as fibras reforçam um compósito.

Os cristais aciculares de mulita crescem em todas as direções, se entrelaçando em uma rede tridimensional. Essa rede de agulhas entrelaçadas reforça a matriz vítrea, aumenta a resistência mecânica e reduz a deformação pirolástica do sistema.

O volume, a viscosidade e a composição da fase líquida afetam significativamente a deformação pirolástica. É importante salientar que deve-se ter uma quantidade suficiente de fase líquida para que ocorra a sinterização, porém, quantidades muito grandes levam a deformação pirolástica, já fases líquidas de alta viscosidade reduzem a deformação pirolástica.

As matérias-primas apresentam grande influência sobre as características finais do produto, a influência do quartzo sobre a deformação pirolástica não está completamente elucidada e autores distintos se contradizem.

De acordo com Renau (1994, p.146), a presença de SiO_2 em uma fase líquida levaria a um aumento da viscosidade da mesma e como fases líquidas de maior viscosidade levam a uma menor deformação pirolástica, o quartzo atuaria reduzindo a deformação. Segundo Restrepo e Dinger. (2003), o aumento da quantidade de SiO_2 na fase líquida levaria a uma inibição na formação de mulita secundária e conseqüentemente um aumento na deformação pirolástica.

Este trabalho está focado no estudo da relação entre composição e deformação pirolástica, sendo seu principal objetivo avaliar a influência do quartzo sobre a deformação.

2. Procedimento Experimental

Cinco formulações porcelânicas foram preparadas em laboratório com a intenção de se estudar a influência do quartzo proveniente das próprias matérias-primas e de adições externas, sobre a deformação pirolástica de porcelanas triaxiais.

As matérias-primas utilizadas foram dois feldspatos, sendo um a base de K, tradicionalmente utilizado, e outro alternativo a base de Li; um tipo de quartzo #325, uma argila plástica e um caulim.

O caulim utilizado recebeu dois tratamentos distintos, o mesmo foi utilizado na sua forma bruta, a qual apresenta teor de quartzo de aproximadamente 22% e lavado em #200 o que reduz seu teor de quartzo para aproximadamente 8%. Estes dois tratamentos foram utilizados para se estudar a influência do quartzo proveniente da própria matéria-prima sobre a deformação pirolástica. Na Tabela 1 são mostradas as formulações preparadas.

Após recebimento, as matérias-primas passaram por uma etapa de secagem e quando necessário foram trituradas

Tabela 1. Formulações de massas cerâmicas usadas.

Formulação	Percentual de Matéria-prima (%)					
	Feldspato Li	Feldspato K	Caulim #200	Argila	Caulim Bruto	Quartzo #325
P1	50		30	20		
P2	50		5	20		25
P3		50	5	20		25
P4		50	30	20		
P5	50			20	30	

para facilitar as etapas posteriores. As matérias-primas foram então dosadas e as formulações moídas via úmido em moinhos de bolas com 56% de água, usando 0,6% de silicato de sódio C224, como defloculante. O tempo de moagem foi variado para se atingir um resíduo de 1,8% a 2,2%, retido na malha ABNT 270.

Realizada a etapa de moagem, as barbotinas foram secas em estufa a uma temperatura de 110° C até atingirem peso constante. Em seguida as massas secas foram desagregadas, umidificadas com 6,5% de água, homogeneizadas e prensadas em prensa hidráulicas com uma pressão de 450 kgf/cm². Foram prensados corpos circulares para realização dos ensaios de retração linear (RL) e absorção de água (AA) e corpos retangulares para realização do ensaio de resistência mecânica a flexão (RMF). Prensou-se um corpo de prova retangular para a confecção do corpo de prova para o ensaio de deformação pirolástica (DP). Sabe-se que normalmente porcelanas são produzidas por técnicas de colagem ou torneamento. Assim, a técnica de conformação utilizada não é a mais adequada, porém, pode-se fazer um comparativo entre as massas formuladas.

Após serem prensados todos os corpos de prova, estes foram secos em estufa a 110° C até atingirem massa constante. Em seguida, realizou-se a queima em forno a rolos (Nannetti ER-15), entre 1150° C e 1280° C com um intervalo de 10° C. Algumas formulações tiveram suas queimas interrompidas em temperaturas abaixo da máxima

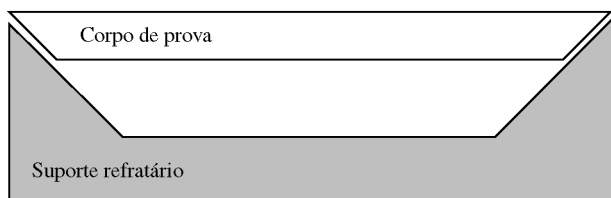


Figura 1. Esquema do sistema utilizado na determinação da deformação pirolástica.

especificadas, pois estas se apresentaram bastante fundentes e não houve a necessidade de queimá-las em temperaturas maiores. Os ensaios de RMF e DP foram realizados em temperaturas que variaram de formulação para formulação, sendo realizadas a uma mesma absorção de água.

Com os corpos de prova circulares queimados, determinou-se a retração linear de queima e absorção de água segundo norma NBR 13818 Anexo B (1997). A RMF dos corpos retangulares foi determinada por flexão em três pontos segundo norma NBR 13818 Anexo C (1997).

Para o ensaio de deformação pirolástica foram prensados corpos de prova retangulares que tiveram suas extremidades lixadas em um ângulo de 45°. Em seguida, o corpo de prova foi apoiado em um suporte conforme mostrado esquematicamente na Figura 1. Após a queima determinou-se a deformação máxima da barra.

3. Resultados e Discussão

Os resultados da retração linear de queima e absorção de água para as temperaturas de queima das cinco formulações são mostrados nas Tabelas 2 e 3, respectivamente. Estas duas propriedades foram as primeiras a serem caracterizadas. A partir destas, determinaram-se as temperaturas de queima para realização dos ensaios de RMF e DP. Pode-se observar que as formulações P3 e P4 apresentaram-se mais refratárias que as demais. Isto deve-se ao fato do feldspato de Li ser mais fundente que o feldspato de K. Ao fixar-se o feldspato para comparar a função do quartzo (P1 e P2), pode-se observar que a formulação P2 rica em quartzo apresenta-se mais fundente que a P1. Isto deve-se ao fato da formação de composições eutéticas entre a sílica e o feldspato. O mesmo ocorre com o feldspato de K, porém a temperaturas um pouco mais elevadas. Pode-se observar que a formulação P3 apresenta-se mais fundente que a formulação P4. Quando se compara a formulação P1 com a P5, pode-se observar uma grande semelhança entre as duas massas, devido à pequena diferença que há na

Tabela 2. Retração linear para as temperaturas de queima de cada formulação.

Formulação	Retração Linear (%)						
	1150° C	1160° C	1170° C	1180° C	1190° C	1200° C	1210° C
P1	6,39	6,47	6,55	6,61	6,71	6,61	6,71
P2	8,25	8,43	8,49	8,53	8,41	8,31	
P3	4,67	5,46	6,22	7,07	7,81	8,20	8,76
P4		6,32	6,83	7,53	7,85	7,93	8,17
P5			6,41	6,41	6,41	6,43	6,37
	1220° C	1230° C	1240° C	1250° C	1260° C	1270° C	1280° C
P1	6,41	6,47	6,47				
P2							
P3	9,02	9,14	9,14	8,67	8,43	7,97	7,60
P4	8,11	8,13	8,30	8,40	8,38	8,34	8,33
P5							

quantidade de quartzo das duas. Porém, esta pequena diferença irá causar influências sobre a DP, como veremos será visto adiante.

Na Tabela 4 são mostrados os resultados referentes a RMF e DP das formulações queimadas na temperatura em que as mesmas atingiram AA igual ou próximo a 0%.

Analisando-se a Tabela 4 no que diz respeito a RMF, pode-se notar que as formulações P2, P3 e P5, que apresentam as maiores quantidades de quartzo, apresentaram valores elevados para a RMF. Estes resultados estão de acordo com Carty e Senapati (1998), que afirmam que a diferença no coeficiente de dilatação entre a matriz vítrea e partículas dispersas como quartzo produzem tensões compressivas na matriz vítrea, o que leva a um aumento da resistência mecânica e a flexão das porcelanas.

Ao analisar-se a DP, pode-se notar que, para um mesmo sistema argila-feldspato, a DP é maior quanto maior for a quantidade de quartzo na formulação. Ao se compararmos as formulações P1 e P2, observa-se que P2, que apresenta maior quantidade de quartzo, apresenta uma deformação maior que P1. O mesmo ocorre nas formulações P3 e P4. A formulação P3 apresenta uma maior quantidade de quartzo e uma maior DP. Ao avaliar-se o quartzo proveniente das próprias matérias-primas, pode-se observar que a formulação P5 apresentou uma maior DP quando comparada com P1. A diferença que há entre as duas formulações está no fato de P5 ser produzida com caulim bruto, que apresenta mais quartzo que o caulim #200 utilizado na formulação P1.

Os resultados acima obtidos estão de acordo com Restrepo e Dinger (2003), que afirmam que o aumento na

quantidade de quartzo na formulação causa um aumento da dissociação do mesmo na fase líquida formada durante a queima, inibindo assim a formação de mulita secundária, a qual seria responsável pela retenção de forma da peça. Esta teoria também está de acordo com a teoria aplicada na explicação do aumento da RMF com o aumento da quantidade de quartzo na formulação.

Outro item que pode ser avaliado é o tipo de feldspato utilizado. Pode-se observar que mesmo o feldspato de lítio sendo mais fundente que o de potássio, as formulações produzidas com feldspato de lítio apresentaram menores valores de DP que as formulações a base de feldspato de potássio. Ao compararmos P2 com P3 observa-se que P2 apresenta menores valores de DP.

4. Conclusão

Diante dos resultados obtidos, pode-se afirmar que o quartzo em porcelanas triaxiais gera um aumento da deformação pirolástica das peças. Este aumento pode ser explicado pela teoria que afirma que a presença excessiva de quartzo na fase líquida durante a queima causa uma inibição na formação de mulita secundária e em consequência um aumento na deformação pirolástica.

A origem do quartzo não tem influência sobre sua ação na deformação pirolástica. Isto é, tanto o quartzo proveniente de adições externas, quanto o quartzo proveniente das próprias matérias-primas causa um aumento na deformação pirolástica.

Apesar de sua maior fundência, o feldspato a base de lítio causa uma menor deformação pirolástica, quando

Tabela 3. Absorção de água para as temperaturas de queima de cada formulação.

Formulação	Absorção de Água (%)						
	1150° C	1160° C	1170° C	1180° C	1190° C	1200° C	1210° C
P1	1,23	0,36	0,23	0,09	0,00	0,00	0,00
P2	0,27	0,09	0,09	0,04	0,00	0,00	0,00
P3	8,62	7,23	5,75	4,00	2,90	1,99	0,71
P4		4,30	3,46	2,46	1,76	1,39	0,93
P5			0,23	0,09	0,05	0,00	0,00
	1220° C	1230° C	1240° C	1250° C	1260° C	1270° C	1280° C
P1	0,00	0,00	0,00				
P2	0,00						
P3	0,09	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P4	0,74	0,23	0,14	0,09	0,00	0,00	0,00

Tabela 4. Resistência mecânica e deformação pirolástica.

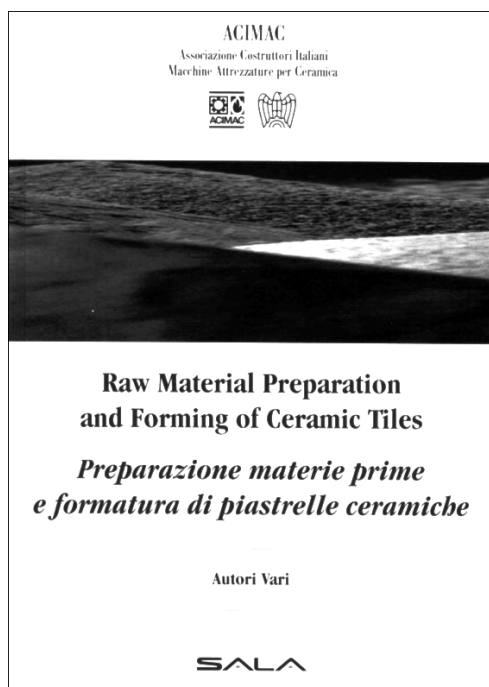
	P1	P2	P3	P4	P5
Deformação Máxima (mm)	2,68	5,42	5,61	3,33	3,75
(%) AA Deformação Máx.	0,04	0,05	0,04	0,05	0,05
RMF Queimado (Kgf/cm ²)	705,30	802,00	780,90	704,70	842,70

comparado a um feldspato a base de potássio.

Referências

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13818**: placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 1997.
2. Carty, W. M.; Senapati, U. Porcelain – raw materials, processing, phase evolution and mechanical behavior. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 1, p. 3-20, 1998.
3. Dondi, M.; Raimondo, M.; Zanelli, C. Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles. **Sintering** 2003. Disponível em : <<http://www.mri.psu.edu/conferences/sint03/>>. Acesso em: outubro de 2004.
4. Emiliani, G. P.; Corbara, F. **Tecnología cerámica: le tipologie**. Faenza: Grupo Editoriale Faenza Editrice, 2001.
5. Renau, R. G. **Pastas y vidriados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos**. Castellón: Faenza Editrice Ibérica, 1994.
6. Restrepo, J. J.; Dinger, D. R. Controle da deformação pirolástica em massas de porcelanas triaxiais usando a análise dilatométrica. **Cerâmica Industrial**, v. 8, n. 4, p. 37-48, 2003.
7. Schroeder, J. E.; Guertin, J. P. **Extremely high strength porcelain**. Franksville: McGraw-Edison Company, 1978.

Novos Livros da Acimac/Sala



Preparação de Matérias-Primas e Conformação de Revestimentos Cerâmicos



Cor, Pigmentos e Coloração em Cerâmicas

A EDITORA SALA, juntamente com a ACIMAC, publicou recentemente mais dois livros fundamentais para os profissionais atuando na área de revestimentos cerâmicos.

Já estamos providenciando a importação de alguns exemplares. Os interessados deverão entrar em contato com nossa gerente editorial Patrícia, através do fone (16) 3351.8249 ou e-mail: patricia@ceramicaindustrial.org.br