

Deformação Piroplástica em Porcelanato Durante a Queima e Variações de Planaridade Após a Queima

Bresciani, A.^{a*}, Spinelli, B.^a

^aSACMI IMOLA S.C. Via Selice Provinciale, 17/A C.P. 113 - 40026 Imola (BO) Italia

*e-mail: andrea.bresciani@sacmi.it

Resumo: Na fabricação de placas cerâmicas o porcelanato é indubitavelmente o produto com maior valor comercial devido às suas características técnicas e estéticas. De fato, as últimas décadas têm testemunhado um aumento contínuo na produção mundial de porcelanato e conseqüentemente uma grande diferenciação dos produtos em relação às composições, tamanhos, espessuras e efeitos estéticos, também obtidos por aplicações de vidro e decorações. Em função da variedade de condições de produção, uma das maiores dificuldades está na conciliação destas condições com a necessidade de se obter um material com porosidade quase nula e boa estabilidade dimensional. O porcelanato é um produto que está sujeito a deformações piropilásticas no estágio de vitrificação durante o processo de queima e a variações na planaridade do produto queimado que é estocado enquanto aguarda o polimento ou a retífica. Desta forma, este estudo analisa os fatores que determinam a tendência à deformação piropilástica de corpos porcelânicos e em particular os aspectos relacionados à composição dos corpos e aos parâmetros de processo. O estudo apresenta várias composições de porcelanato nas quais uma análise instrumental sobre piropilasticidade foi conduzida a partir de dados experimentais de queima rápida em forno a rolos a diferentes temperaturas. Além disto, a variação de planaridade com o tempo dos produtos acabados foi avaliada em função das características microestruturais e físico-mecânicas dos materiais resultantes. Estas variações foram verificadas com base nos estresses acumulados durante o estágio de resfriamento e por possíveis reações de hidratação do material queimado. Finalmente, os resultados experimentais foram usados para criar recomendações para melhorar as características dimensionais dos porcelanatos com relação à sua composição e condições de processamento, em particular com a etapa de queima.

Palavras-chave: *porcelanato, piropilasticidade, planaridade, queima, variação dimensional, microestrutura, composição.*

1. Introdução

O tratamento térmico dos produtos cerâmicos, conhecido como queima, é o estágio do processo de produção que estabelece definitivamente com o tempo todas as propriedades e requisitos técnicos do produto final com relação à sua forma, estética e aspectos funcionais como absorção de água, resistência à flexão, coeficiente de expansão, resistência ao congelamento, entre outros¹⁻³.

Neste estágio desenvolvem-se diferentes fenômenos químicos e físicos, os quais modificam a composição e a estrutura da massa cerâmica. Em particular, graças às reações de dissociação dos argilominerais devidas à perda de água de composição da estrutura cristalina (entre 400 e 1000 °C), às sucessivas fases de neoformação (metacaunita para mulita, p.ex.) e à sinterização/vitrificação, o corpo cerâmico assume sua bem conhecida consistência após a queima¹⁻³.

A deformação após a queima das placas cerâmicas pode ser atribuída a duas causas principais:¹⁻³

- Presença de tensões residuais nas placas: Estas tensões desenvolvem-se nas placas independentemente da força aplicada e surgem particularmente durante o estágio de resfriamento. Isto ocorre quando as arestas e superfícies laterais das placas cerâmicas resfriam primeiro, enquanto o centro mostra um retardo térmico muito pronunciado (de até centenas de graus). As tensões são absorvidas pela placa enquanto ela permanece plástica e são então totalmente transmitidas quando a placa torna-se rígida. Este efeito aumenta quando o tamanho da placa é maior. Como resultado, em função da necessidade de se produzir placas cada vez maiores, as tensões imediatas e residuais nas placas tornam-se muito significativas tanto em termos absolutos quanto relativos;

- Formação de fase vítrea com baixa resistência à deformação piropilástica: Este efeito depende muito da composição da massa e de parâmetros de processo de produção, tais como pressão de formação, temperatura e ciclo de queima.

No primeiro caso de deformação a influência sobre a produção é evidente: Devido ao efeito do alívio de tensões (o qual termina após 2 a 3 dias após a saída do forno, Figura 1), uma variação dimensional é observada na peça e esta produz uma mudança na planaridade da peça que não se ajusta bem às operações finais de tratamento do produto acabado (seleção, retífica ou usinagem das laterais, polimento ou lapatura)¹⁻³.

As tensões residuais podem ser transientes se elas cancelarem-se mutuamente, ou permanentes, se elas continuam após um longo período. Tensões residuais transientes cancelam-se espontaneamente após a supressão do fenômeno que as criou. Se uma placa é submetida a uma diferença de temperatura a parte mais quente expande-se em relação à parte mais fria, resultando em tensões na interface. Após supressão da diferença de temperatura, as tensões também desaparecem. Isto só ocorre se o material não muda durante a criação das tensões. O gradiente de temperatura no resfriamento pode ser tão grande que cria uma tensão tal que pode gerar movimento de discordâncias (propriedade típica de materiais metálicos que permite que estes deformem a temperaturas muito mais baixas que a temperatura de fusão) com subsequente alongamento de uma parte do material em relação à outra. Uma deformação permanente causada pelo gradiente térmico gera uma tensão permanente¹⁻³.

A tensão não permanece se há escoamento viscoso dentro do material (como ocorre nos líquidos). Se um sólido alcança certa temperatura e assim age como um escoamento viscoso e não como

uma discordância, este movimento cancela as tensões. Outro possível cancelamento de tensões deriva da contribuição da transformação de fases, que cria uma variação de volume.

Tensões residuais permanentes não são espontaneamente canceladas quando a massa cerâmica exibe um comportamento elástico, i.e., quando a viscosidade é muito elevada. Se a temperatura aumenta isto causa uma diminuição da viscosidade e a tensão pode causar escoamento viscoso, que por sua vez a cancela. Materiais como os vidros, que à temperatura ambiente têm uma viscosidade de 10^3 Poise, apresentam um período de cancelamento de tensão “geológico”. Estas tensões só limitam as tensões presentes no corpo. A estas tensões devem ser adicionadas àquelas resultantes do acordo dilatométrico entre corpo cerâmico, engobe e vidrado¹⁻³.

Ao contrário, a deformação pirolástica produz uma deformação permanente na placa cerâmica, um defeito que já pode ser observado na saída do forno. Em particular, um pequeno colapso é observado nas arestas das placas nos lados perpendiculares ao eixo dos rolos (Figura 2) sendo um efeito do tempo de residência na máxima temperatura de queima durante a sinterização. Este tipo de defeito é bem visível após a colocação da placa. De fato, uma luz rasante incidente produz uma reflexão na superfície da placa que acentua esta deformação e que, se medida com instrumentos adequados, mostra ter décimos de mm^[1-3].

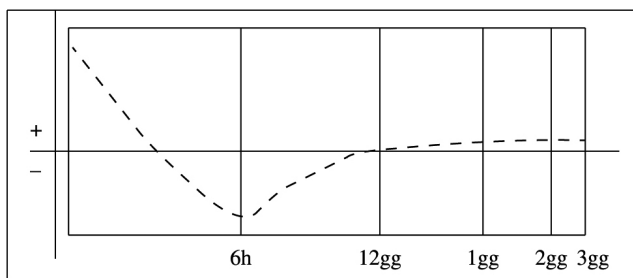


Figura 1. Variação média da planaridade da placa após queima (+convexo, -côncavo).

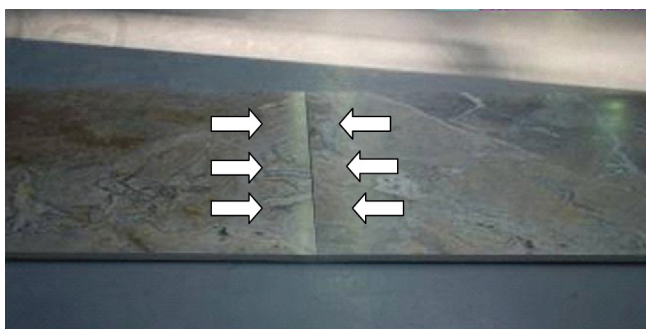


Figura 2. Defeito de deformação pirolástica em um produto acabado.

2. Procedimento Experimental

O objetivo deste estudo foi avaliar a variação do percentual de matéria-prima e a consequente composição do corpo com relação à aparição ou não do fenômeno de deformação pirolástica. Para isto uma série de formulações foi preparada (Veja Tabela 1) nas quais os seguintes parâmetros foram avaliados:

- Variação dos teores de argilas e materiais complementares;
- Uso de materiais menos fundentes (aumento da proporção de K/Na);
- Redução de materiais refratários (redução da sílica livre);
- Aumento do percentual de alumina.

O corpo “base” consistiu de 30% de uma argila ílitico-caulinítica de queima branca com elevada plasticidade e bom grau de sinterização; os outros 70% consistiram de feldspato sódico (58%) com forte ação mineralizante sobre a massa e quartzo (12%), que forma uma estrutura útil para suportar a massa durante as fases de sinterização/vitrificação ligadas ao ciclo de tratamento térmico.

Durante o primeiro teste, a quantidade de argilas e materiais complementares foi modificada em favor dos últimos, obtendo-se um aumento marcante do teor de mineralizantes (fluxos ou fundentes) na massa. No segundo experimento, a porção de argila na massa foi significativamente aumentada, aumentando também a contribuição da alumina na química geral da massa, com menor quantidade de quartzo e de sódio como agente mineralizante.

No terceiro e quarto testes a mesma quantidade de argilas e materiais complementares foi mantida, como no corpo “base” inicial. A única variação foi a substituição progressiva da quantidade de quartzo por mineralizante de potássio com intuito de formar uma fase vítrea mais viscosa e menos deformável. No último teste os teores de argila e de feldspato potássico foram simultaneamente aumentados com relação à composição inicial do corpo cerâmico.

Além das variáveis de composição, a influência de diferentes parâmetros de processo foi avaliada neste estudo, tais como graus de sinterização (alto/baixo) e ciclo de queima (rápido/lento). Com relação à tensão presente nos materiais queimados na saída do forno (t_0), foram feitas medidas precisas da planaridade de placas queimadas de 600 mm × 600 mm em três tempos distintos, $t_0 + 4h$, $t_0 + 24h$ e $t_0 + 36h$.

A determinação da deformação pirolástica foi feita em laboratório utilizando-se um microscópio de aquecimento Flexa (Figura 3). Pequenas barras foram preparadas com largura e comprimento fixos (8,5 mm e 85 mm, respectivamente) e estas foram submetidas a tratamento térmico com gradientes de queima tipicamente industriais. A máxima temperatura de sinterização foi determinada previamente por uma caracterização tecnológica completa dos corpos queimados em um ciclo semi-industrial.

Considerando-se o valor obtido e a espessura da barra, a seguinte fórmula foi aplicada:

$$\text{def} = \frac{4s^2f}{3l^2} \quad (1)$$

Tabela 1. Testes tecnológicos das composições.

Matéria-prima (%)	Base	Teste 1: menos argilas e mais complemento	Teste 2: mais argilas e menos complemento	Teste 3: menos quartzo e mais feldspato K	Teste 4: menos sódio e mais potássio	Teste 5: mais alumina e menos feldspato K
Argila plástica	30	22	30	30	30	30
Argila refratária	-	-	15	-	-	15
Quartzito	12	12	8	-	-	-
Feldspato sódico	58	66	47	58	40	40
Feldspato potássico	-	-	-	12	30	15

Onde s é a espessura da barra em mm antes da queima, f é o valor da flecha de curvatura medida em mm e l é o espaço entre os pontos de apoio da barra sobre o suporte, também medido em mm.

Com este método, a avaliação é independente da espessura usada para o teste, pois a fórmula permite (com confiabilidade) a obtenção de um valor comparável para diferentes espessuras.

Finalmente, uma análise estatística foi conduzida com os resultados dos testes para prever o comportamento com o tempo (Tabela 2), resultando na avaliação da deformação pirolástica das amostras.

3. Resultados e Discussão

3.1. Deformação do material com o tempo

a) Influência do grau de sinterização

O diagrama da Figura 4 mostra a variação da planaridade após a queima quando o material foi queimado a um grau intermediário de sinterização. A um baixo grau de sinterização (correspondendo a uma absorção de água entre 0,5 e 1%) resulta em notável deformação do produto acabado. As fases vítreas ricas em sódio (teste 1) aumentam a

deformação do material, enquanto os melhores resultados são obtidos com o aumento das fases argilosas e a consequente introdução de uma fase mineralizante predominantemente potássica (teste 5).

Ao contrário, quando um completo grau de sinterização é obtido (absorção de água abaixo de 0,05-0,1%), os valores gerais para a variação da planaridade diminuem consideravelmente em números absolutos (Figura 5).

Entretanto, os piores resultados são observados para as composições com elevado teor de sódio na fase vítrea (teste 1) enquanto o melhor desempenho é encontrado para o aumento de argila e feldspato potássico em relação à massa base.

b) Influência do tipo de queima

A queima das amostras em ciclo mais lento (14 minutos a mais) que o padrão mostra uma importante característica: A variação dimensional da planaridade do produto acabado diminuiu consideravelmente (Figura 6). De fato, a comparação com o gráfico da Figura 5 mostra que, em todas as composições analisadas a variação da planaridade diminuiu consideravelmente com o tempo. Este efeito é muito importante e está relacionado a uma gradiente térmico geral mais baixo na queima, em particular no resfriamento.

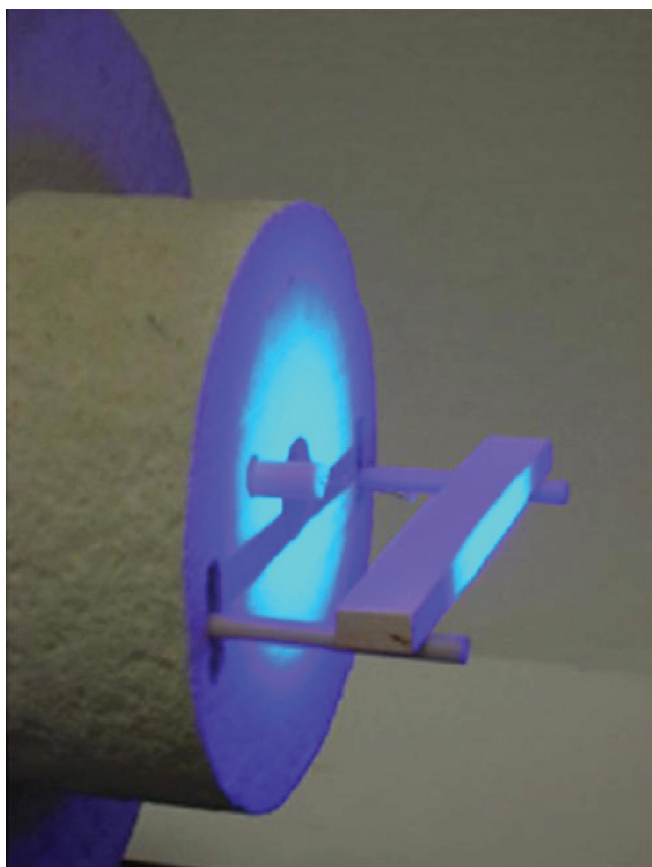


Figura 3. Detalhe do microscópio de aquecimento Flexa.

Tabela 2. Avaliação da deformação pirolástica.

Deformação (mm)	Avaliação
<0,022	Ótima
0,023-0,026	Boa
0,027-0,030	Média
0,031-0,034	Suficiente
>0,034	Baixa

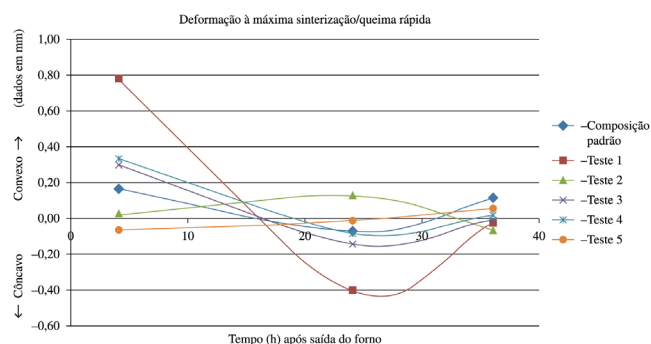


Figura 4. Tendência à deformação após a queima: Queima rápida e baixo grau de sinterização.

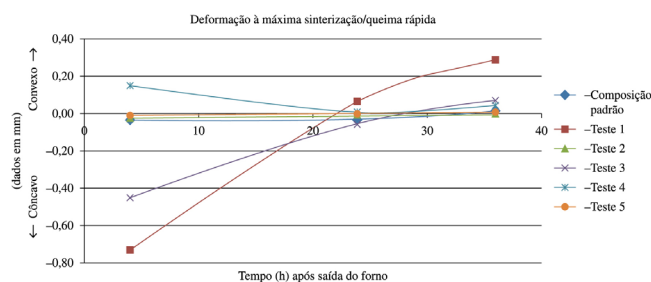


Figura 5. Tendência à deformação após a queima: Queima rápida e elevado grau de sinterização.

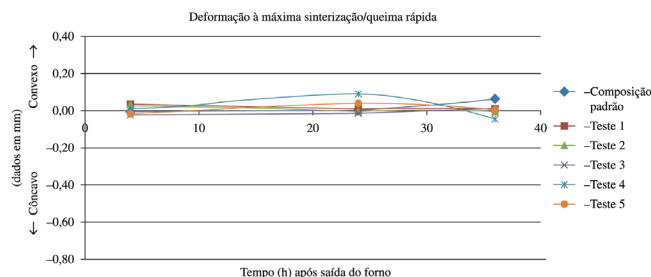


Figura 6. Tendência à deformação após a queima: Queima lenta e elevado grau de sinterização.

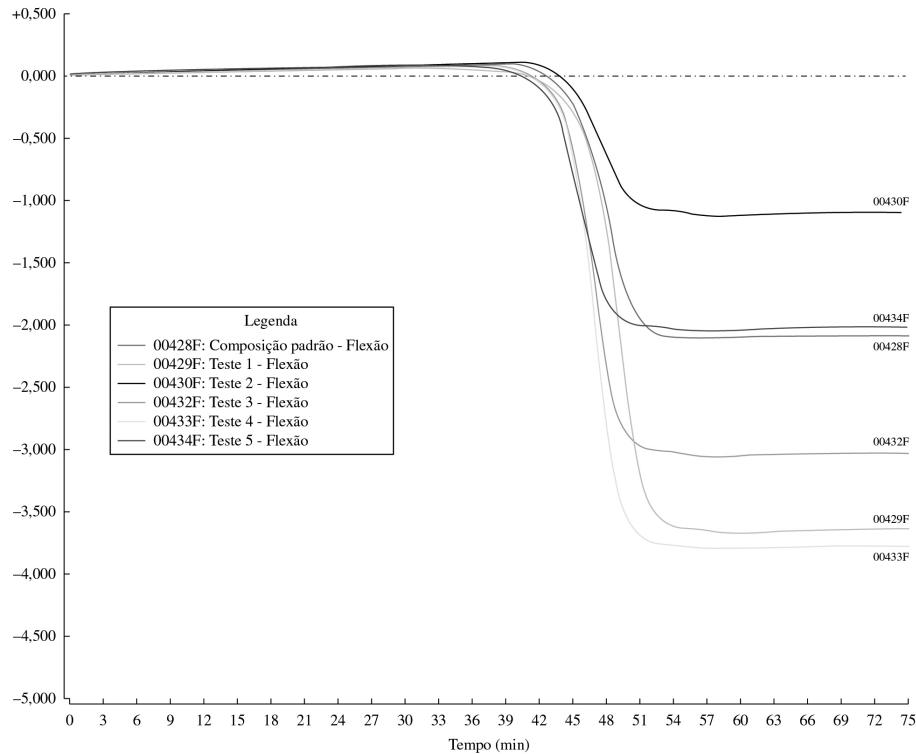


Figura 7. Tendência à deformação após a queima: Queima lenta e elevado grau de sinterização.

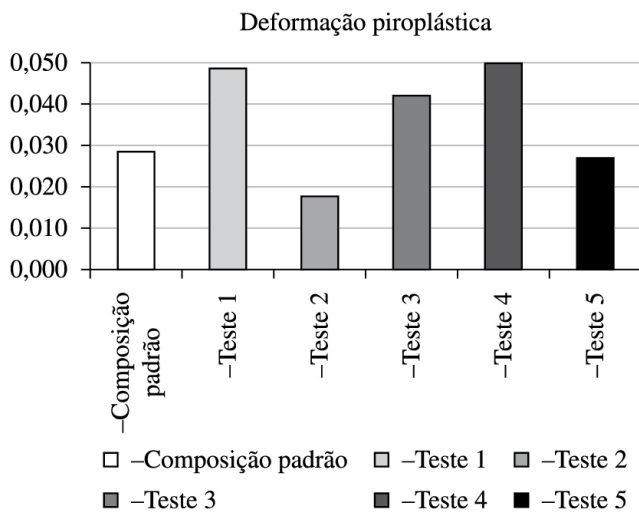


Figura 8. Tendência à deformação após a queima: Queima lenta e elevado grau de sinterização.

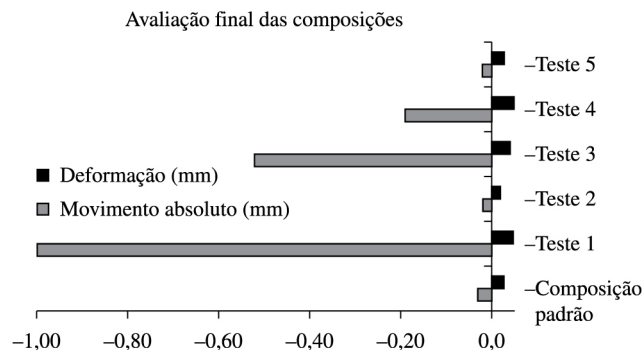


Figura 9. Avaliação final do desempenho dos corpos de teste.

3.2. Deformação pirolástica

Os resultados da análise comparativa das amostras submetidas a um ciclo de deformação no microscópio de aquecimento Flexa são apresentados na Figura 7.

O melhor resultado de deformação, em valores absolutos (cerca de 1%) foi obtido com a composição correspondente ao teste 2, no qual argila caulínica foi usada no lugar do mineralizante à base de sódio e no lugar de quartzo. Além disso, resultados muito bons foram obtidos para a formulação de base e para o teste 5. Esta última formulação cerâmica também mostrou resultados muito positivos nos testes de variação de planaridade em função do tempo de saída do forno, como já descrito nos parágrafos anteriores.

Os demais testes exibiram resultados excessivamente elevados para a deformação pirolástica. Para visualizar os resultados mais claramente, um histograma foi criado com os dados de deformação pirolástica (Figura 8).

4. Conclusões

O estudo mostrou a possibilidade de identificar matérias-primas que, usadas em formulações de porcelanato, permitem a redução da deformação pirolástica e, ao mesmo tempo, melhor controle da planaridade nas primeiras 36 horas após a saída do forno.

Os resultados obtidos são mostrados na Figura 9, que evidencia que os testes 1, 3 e 4 não exibem resultados satisfatórios com relação à deformação pirolástica ou à variação absoluta da planaridade do produto acabado nas primeiras 36 horas após a queima. Os melhores resultados com relação à formulação inicial de base foram obtidos para os testes 2 e 5.

As conclusões obtidas nestes experimentos com relação à composição e ao processamento podem, então, ser sumarizadas como:

- Aumentar a proporção dos materiais argilosos e complementares: Isto aumenta o teor de alumina nas composições e assim a formação das fases minerais estruturais do tipo mulita no produto acabado;

- Introduzir feldspato potássico e reduzir feldspato sódico: Isto favorece a formação de uma fase vítrea mais viscosa e assim mais estável, principalmente em relação ao alívio de tensões;
- Manter uma pequena quantidade de quartzo: Contribui para manter o “esqueleto” necessário durante a queima contendo assim a deformação pirolástica do produto acabado. Uma quantidade excessiva de quartzo não deve ser usada para evitar problemas no resfriamento devidos à transformação alotrópica do quartzo β em quartzo α a 573 °C, problemas que aumentam quando o tamanho das placas aumenta;
- Usar um ciclo de queima apropriado com relação à razão tamanho/espessura da placa a ser fabricada: Raramente levado em conta pelos fabricantes de placas em geral e pelos fabricantes

de porcelanato em particular. Também é necessário considerar que com os ciclos de queima cada vez mais rápidos muitas das qualidades que fazem o porcelanato superior aos outros materiais cerâmicos são perdidas.

Referências

1. FARZIN, F.; TAHERI NASSAJ, E.; EGHBALI, B. **Evaluacion de los esfuerzos residuales en los azulejos**. Qualicer, 2004.
2. PAGANELLI, M.; VENTURELLI, C. Misure indirette di alcune proprietà dei materiali ceramici e dei vetri ad alta temperatura. **Ceramica Informazione**, n. 453, 2006.
3. PAGANELLI, M. **TCA: Corso in tecnologia ceramica applicata**. 2003.