



**Ana Maria Ferreira
de Almeida Bastos**

**Características microestruturais e propriedades
mecânicas de grés utilitário**



**Ana Maria Ferreira
de Almeida Bastos**

**Características microestruturais e propriedades
mecânicas de grés utilitário**

Projeto apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e da Doutora Maria Margarida Tavares Lopes de Almeida, Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

*Ao João
e aos meus Filhos*

o júri

presidente

Professor Doutor Augusto Luís Barros Lopes
Professor Auxiliar, Universidade de Aveiro

Doutora Sofia Alexandra Ferreira Batista
Diretora Executiva, Mota II Soluções Cerâmicas S.A

Professor Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas
Professor Auxiliar, Universidade de Aveiro

agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Doutor Pedro Mantas, pelos conhecimentos que me transmitiu com tranquilidade e pelas palavras de motivação que me fizeram seguir em frente.

À minha orientadora Professora Doutora Margarida Almeida pela sua disponibilidade constante, pela motivação e ensinamento ao longo deste percurso

Aos meus colegas de laboratório, João Pedro e Mário que estiveram sempre presentes.

Aos meus colegas de mestrado, João Lamas, Cristiano Correia e Filipa Durão que me ajudaram nos momentos menos bons.

Ao pessoal técnico que sempre se mostrou disponível

Aos meus filhos um agradecimento especial pelo apoio incondicional.

palavras-chave

Grés, microestrutura, porosidade, fase vítrea, propriedades mecânicas.

resumo

Na produção de materiais cerâmicos, a porosidade está sempre presente nos corpos, característica inerente ao seu processamento devido ao empacotamento mais ou menos eficaz das partículas das matérias-primas na conformação das peças. Durante a cozedura do corpo cerâmico, a porosidade diminui (processo de densificação). Em pastas de grés utilitário, isso ocorre por sinterização em fase líquida, dada a presença de agentes fundentes (calcite, feldspatos, talco, etc.), pelo que a cozedura do grés se desenvolve com duas fases cristalinas, mulite e sílica (quartzo ou tridimite), e uma líquida. A eliminação da porosidade é benéfica para o aumento da resistência mecânica das peças de grés. A presença de quartzo nas microestruturas pode ser positiva, se o tamanho dos cristais for inferior a 10 μm , ou negativa, se superior a 30 μm . A mulite desenvolve-se em cristais aciculares, o que reforça a matriz vítrea; para tempos longos, o tamanho destes cristais aumenta (diminui o seu número) e diminui o seu efeito positivo na resistência mecânica. O contributo da fase vítrea é pouco compreendido, face à influência dos parâmetros anteriores, mais estudados. Com este trabalho pretendeu-se estudar a influência das características microestruturais, nomeadamente a porosidade e a fase líquida, nas propriedades mecânicas de uma pasta de grés utilizada na produção de louça de mesa.

Foram feitas diversas curvas de cozedura a amostras da pasta em estudo e determinaram-se os parâmetros microestruturais relevantes (porosidade, fases presentes, quantidade de fase vítrea formada) e as características mecânicas (resistência à flexão, módulo de Young). Verificou-se que, durante o aumento da temperatura, a porosidade da pasta mantém-se quase constante até 1100 °C, cerca de 36%. A esta temperatura inicia-se a densificação do material e a porosidade diminui até 1140 °C. Entre 1140 e 1170 °C, para 10 min de residência a essas temperaturas, a porosidade não varia. Tempos mais longos a estas temperaturas permitiram verificar que este patamar ocorre porque o sistema está longe do equilíbrio. As quantidades de fase vítrea formadas para tempos longos estão de acordo com as calculadas a partir do ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$.

Os resultados da resistência mecânica em função da porosidade permitiram extrapolar o valor de 60 MPa para este parâmetro no material sem poros. As medidas do módulo de Young do material em função da porosidade permitiram também extrapolar o valor de 59 GPa para o módulo de Young do material sem poros. Estes dois resultados são próximos dos esperados para um vidro comum, o que levou à conclusão de que a resistência mecânica do grés está diretamente relacionada com a fase vítrea formada, a fase maioritária (pode atingir cerca de 60% a 1200 °C).

keywords

Stoneware, microstructure, porosity, vitreous phase, mechanical properties.

abstract

Due to a more or less effective packing of the particles of the raw materials during processing of traditional ceramics, some degree of porosity is always present in the processed bodies. During firing, the porosity decreases due to a densification process which occurs by liquid phase sintering. In particular, for stoneware bodies, the presence of fluxing agents (coming from calcites, feldspars, talc, etc.), leads to the development of two crystalline phases, mullite and silica (generally quartz), and a liquid phase. The elimination of the porosity is beneficial for the increase of the strength of the ceramic pieces. The presence of quartz in the microstructures may be positive or negative depending on its grain size, if it is smaller than 10 μm , or longer than 30 μm , respectively.

The mullite is developed in acicular crystals, which reinforces the vitreous matrix; for long times, the size of these crystals increases (decreases their number) and decreases their positive effect on the mechanical resistance but the role of the vitreous phase is still poorly understood.

This work aimed to study the influence of the microstructural characteristics, namely the porosity and the liquid phase, on the mechanical properties of a stoneware paste used in the production of tableware.

Several firing curves were used to test the stoneware bodies and the relevant microstructural parameters (porosity, phases present, amount of vitreous phase formed) and mechanical characteristics (flexural strength, Young's modulus) were determined. It was found that, during the rise of temperature, the porosity of the samples is around 36% and is kept almost constant up to 1100 °C. At this temperature the densification of the material begins and the porosity decreases at 1140 °C. Between 1140 and 1170 °C, for holding times of 10 min the porosity does not vary. Longer times at those temperatures allowed to verify that the system is far from equilibrium. The vitreous phase quantities formed for those longer times are in accordance to those calculated from the ternary diagram $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$.

The results obtained from the mechanical tests of the bodies as a function of their porosity allowed to extrapolate a value of 60 MPa for the mechanical resistance of the material without pores. The variation of the Young's modulus of the material as a function of the porosity also allowed to extrapolate the value of 59 GPa for the Young's modulus of a pore-free material. These two results are close to those expected for a common glass, which led to the conclusion that the mechanical strength of the stoneware is directly related to the vitreous phase formed, the major phase present in the microstructure (it can reach about 60% at 1200 °C).

Índice

1	Introdução.....	3
2	Procedimento experimental.....	11
2.1	Caracterização do pó atomizado.....	12
2.1.1	Análise química.....	12
2.1.2	Densidade do pó atomizado.....	12
2.1.3	Análise mineralógica.....	12
2.1.4	Análises Térmicas.....	13
2.2	Caracterização dos corpos cerâmicos cozidos.....	14
2.2.1	Análise mineralógica.....	15
2.2.2	Porosidade aparente.....	15
2.2.3	Resistência mecânica.....	15
2.2.4	Módulo de Young.....	16
2.2.5	Caracterização microestrutural.....	17
3	Apresentação de resultados.....	21
3.1	Caracterização do pó atomizado.....	21
3.1.1	Caracterização química.....	21
3.1.2	Caracterização física - Densidade do pó atomizado.....	21
3.1.3	Caracterização mineralógica - análise por difração de raios X.....	22
3.1.4	Caracterização térmica.....	22
3.2	Caracterização das amostras cozidas.....	26
3.2.1	Fases formadas após cozedura.....	26
3.2.2	Formação de fase líquida.....	27
3.2.3	Porosidade.....	29
3.2.4	Variação da densidade do corpo com a temperatura de cozedura.....	32
3.2.5	Comportamento mecânico do material cozido.....	33
3.2.6	Análise microestrutural.....	36
4	Discussão de resultados.....	41
5	Conclusões.....	51
	Bibliografia.....	53

Figura 1 - (a) (b) estrutura cristalina dos minerais argilosos (caulinite – $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ (c) monocristais de caulinite (estrutura lamelar) vistos por microscopia eletrónica de varrimento [2].	3
Figura 2 - Microestrutura de uma amostra em que revela a presença de mulite primária (MP), mulite secundária (MS) e ainda grãos de quartzo [4]	6
Figura 3 - Fluxograma da metodologia experimental utilizada no decorrer deste trabalho	11
Figura 4 - Curva de cozedura utilizada durante os ensaios experimentais. A velocidade de aquecimento entre T_{amb} e $1100\text{ }^\circ\text{C} - 10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; $1100\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{max}} - 1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; e um patamar que varia entre 10 e 480 min.	14
Figura 5 - Representação esquemática do equipamento que permite a obtenção de leitura para valores do módulo de Young.....	16
Figura 6 - Difratoograma do pó atomizado. Detetaram-se picos de quartzo (referenciados a negro), moscovite (a vermelho), albite (a verde) e a caulinite (a amarelo).	22
Figura 7 - Curva dilatométrica do pó atomizado.....	24
Figura 8 - Análise térmica diferencial, a) e termogravimétrica, b), do pó atomizado.	25
Figura 9 - Difratoograma da amostra cozida a $1170\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10min. Os picos identificados com M pertencem à mulite e com Q ao quartzo. A ligeira boça na linha de fundo em torno de 25° deve-se à presença de fase vítrea.	26
Figura 10 - Difratoograma das amostras cozidas às temperaturas indicadas, por 10 min. As fases presentes são sempre as mesmas, quartzo, mulite e fase vítrea.	27
Figura 11 - Variação da quantidade de fase vítrea formada com a temperatura para um tempo de permanência às temperaturas indicadas de 10 min.	28
Figura 12 - Variação da quantidade de fase vítrea formada a diferentes temperaturas e com o tempo de patamar.	29
Figura 13 - Variação da porosidade (%) com a temperatura. Para cada temperatura de ensaio o tempo de residência foi de 10 min.	30
Figura 14 - Variação da porosidade (%) com o tempo de patamar. às temperaturas indicadas. A reta a vermelho indica o valor de porosidade (8%) máximo que esta pasta de grés pode possuir para ter uma absorção de água inferior a 3%.	31
Figura 15 - Variação da densidade aparente e da densidade da massa com a temperatura	32
Figura 16 - Variação da resistência mecânica com a temperatura (10 min de patamar a cada temperatura).....	33
Figura 17 - Variação da resistência mecânica com a porosidade.	34
Figura 18 - Variação da resistência mecânica com a porosidade para temperaturas superiores a $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Extrapolando-se a tendência, o material apresentará uma resistência mecânica de 60 MPa quando a porosidade for nula.....	34
Figura 19 - Variação do módulo de Young com a porosidade.	35
Figura 20 - Microestrutura do material cozido a $1140\text{ }^\circ\text{C}$ e quantificação das fases presentes.....	36
Figura 21 - Microestrutura do material cozido a $1170\text{ }^\circ\text{C}$ e quantificação das fases presentes.....	37
Figura 22 - Microestrutura do material cozido a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ e quantificação das fases presentes.....	38
Figura 23 - Diagrama de fases $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ [13]; a composição usada encontra-se assinalada com uma cruz azul. O triângulo a verde é o triângulo de compatibilidade do sistema em estudo.	42
Figura 24 - Diagrama de fases-triângulo da figura 22 mostrando-se só o triângulo de compatibilidade mulite - fedspato potássico – sílica, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$ (a verde).	43

Figura 25 - Variação da densidade aparente com a quantidade de fase vítrea formada para amostras com diferentes tratamentos térmicos.	44
Figura 26 - Variação da densidade com a quantidade de fase vítrea formada para amostras com diferentes tratamentos térmicos. Determinação por extrapolação do valor da densidade quando temos 100% de fase vítrea.	45
Figura 27 - Microestrutura de uma amostra cozida a 1170 °C. É evidente a presença de grãos de quartzo de tamanho grande e outros de tamanho mais reduzido.	46

Capítulo I – Introdução

“Existem muitas hipóteses em ciência que estão erradas. Isso é perfeitamente aceitável, elas são a abertura para achar as que estão certas.”

Carl Sagan

1 Introdução

Uma pasta de grés é uma mistura de matérias-primas devidamente controladas e de alta qualidade. Quando sujeitas a temperaturas próximas de 1200 °C, resultam num produto vitrificado, com absorções de água inferiores a 3% e de elevada resistência mecânica, podendo ser utilizado no fabrico de louça de mesa [1]. Pode-se ainda definir grés como material cerâmico muito compacto, constituído por fases cristalinas distribuídas numa matriz vítrea.

A escolha das matérias-primas deve ter como critérios básicos as propriedades requeridas ao produto final.

Uma pasta de grés é constituída por: -caulino e argila, que são elementos responsáveis pelo processo de conformação e conferem resistência em cru. A argila e o caulino são conhecidos pela sua plasticidade quando misturada com água. Esta propriedade deve-se à presença de filossilicatos hidratados de alumínio, magnésio e ferro, sendo estes designados por minerais argilosos. Para além destes, outros minerais podem igualmente fazer parte das pastas, tais como o quartzo, micas, feldspato, óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro, óxido de titânio e ainda gesso e dolomite. A plasticidade é definida pela capacidade das pastas cerâmicas se deformarem sem romper quando sobre elas é exercida uma força e cuja deformação é mantida quando a força deformante é retirada. Esta, deve-se à presença dos minerais das argilas que se caracterizam pela sua forma lamelar, constituídos por silicatos, cuja unidade fundamental é o tetraedro de sílica $(\text{SiO}_4)^{4-}$, cuja representação esquemática é ilustrada na figura 1.

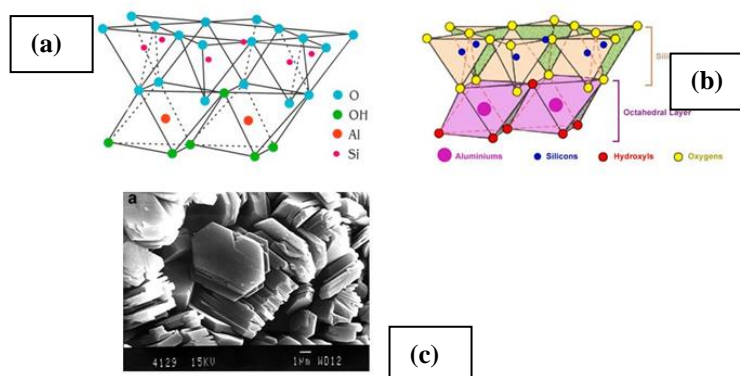


Figura 1 - (a) (b) estrutura cristalina dos minerais argilosos (caulinite – $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$) (c) monocristais de caulinite (estrutura lamelar) vistos por microscopia eletrónica de varrimento [2].

Os fundentes são as matérias-primas que devido ao seu baixo ponto de fusão, antecipam e promovem a formação de fase líquida, sendo esta responsável pela aproximação entre as partículas das diversas matérias-primas, correspondendo ao início do processo de densificação que contribui para a diminuição da porosidade durante a cozedura. Desta forma, a sua utilização é de elevada importância uma vez que se reflete na diminuição dos custos energéticos associados ao processo de fabrico. Dentro dos fundentes mais utilizados, destacam-se os feldspatos sendo estes, agentes fundentes que promovem, como mencionado anteriormente, a formação de fase líquida por reação com a sílica (SiO_2) amorfa a partir da argila, resultando na diminuição da temperatura de sinterização. Assim, a sua escolha deve ser cuidadosa porque quantidade de fase líquida em excesso pode promover a deformação dos produtos cerâmicos. O feldspato pertence a um dos grupos de minerais mais abundantes na crosta terrestre (aluminossilicatos na forma AB_4O_8 em que $\text{A}=\text{Ca}$, Na , K e $\text{B}=\text{Al}$, Si). Os principais minerais presentes na sua constituição podem ser [1], -ortóclase (denominado feldspato potássico $\text{K}_2\text{OAl}_2\text{O}_36\text{SiO}_2$); -albite (denominado feldspato só-dico $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_36\text{SiO}_2$); -anortite (denominado feldspato cálcico $\text{CaOAl}_2\text{O}_36\text{SiO}_2$) [1].

A areia é a fonte mais comum e económica de sílica (SiO_2), é usada como inerte na indústria cerâmica. Possui estrutura cristalina composta por tetraedros de (SiO_2), onde cada oxigênio fica dividido entre dois tetraedros. Uma das suas funções na composição de uma pasta cerâmica é facilitar a secagem, diminuir a plasticidade e retração excessiva durante a secagem e cozedura do corpo cerâmico. Ajuda a equilibrar a viscosidade do fluxo vítreo reduzindo a deformação do corpo cerâmico durante a cozedura [3]. As areias de quartzo e feldspáticas são as mais utilizadas, sendo estas as matérias-primas mais baratas utilizadas numa pasta de grés. Apesar de ser estruturalmente estável à temperatura ambiente, o quartzo, ao ser submetido a temperaturas altas, durante a cozedura, ao atingir 573°C sofre alterações na sua estrutura, ocorrendo uma modificação na estrutura cristalina, da qual resulta a expansão da rede cristalina, provocando a transformação de quartzo- α , que é estável à temperatura ambiente, em quartzo- β que é a estrutura obtida acima de 573°C . Este fenómeno é conhecido como a inversão de quartzo α - β e é reversível, ou seja, no arrefecimento ocorre o inverso, uma transição de quartzo- β para quartzo- α .

Durante a cozedura as matérias-primas sofrem transformações por ação da temperatura. Os caulinos e as argilas iniciam a sua decomposição por volta de 500 °C, perdendo os grupos OH em forma de vapor de água, o colapso da estrutura cristalina dos minerais das argilas dá-se por volta de 980 °C iniciando-se a nucleação da mulite. Por volta de 1100 °C, os cristais de mulite primária começam a crescer dando origem à mulite secundária, de cristais maiores e com uma morfologia análoga a agulhas [2]. Das transformações sofridas pela pasta de grés por ação de calor resulta uma microestrutura constituída por uma matriz vítrea, resultante de uma taxa de arrefecimento rápida da fase líquida, que envolve poros que não foram eliminados durante a cozedura, grãos de quartzo não dissolvidos na fase líquida e ainda cristais de mulite [3]. A formação da mulite a partir das matérias-primas usadas depende diretamente da composição química destas [4]. O grés utilitário é um material cuja aplicação exige uma resistência mecânica elevada, sendo este parâmetro um assunto controverso. Existem vários artigos que abordam as propriedades mecânicas dos cerâmicos e que atribuem o seu aumento ou diminuição a diferentes fatores, estando diretamente ligadas à microestrutura desenvolvida durante o processo de fabrico. Os estudos feitos revelam que a resistência mecânica se deve: i) à influência da mulite; ii) ao reforço da matriz por compressão da fase vítrea; iii) à presença de grãos de quartzo e ainda iv) a porosidade. Alguns autores defendem que a formação de mulite secundária é a principal responsável pela boa resistência mecânica dos produtos cerâmicos. O desenvolvimento das agulhas finas da mulite secundária atua como um reforço devido ao entrelaçamento das mesmas dificultando a propagação de fissuras no material [5]. Na figura 2 está representada uma microestrutura de um produto cerâmico onde são visíveis as fases descritas como responsáveis pelas propriedades mecânicas.

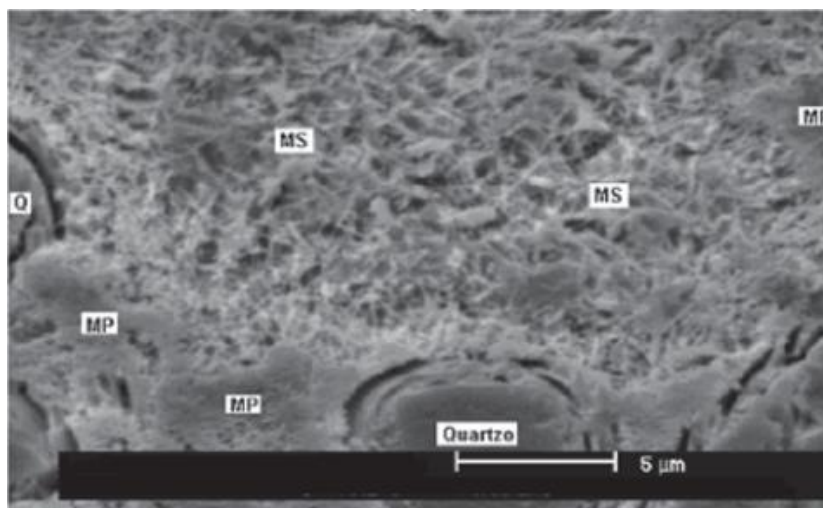


Figura 2 - Microestrutura de uma amostra em que revela a presença de mulite primária (MP), mulite secundária (MS) e ainda grãos de quartzo [4]

A formação de mulite é acompanhada da presença de fase líquida que quando arrefece dá origem à fase vítrea. A quantidade de fase vítrea formada depende da composição química das matérias-primas e da temperatura a que são sujeitas. Numa microestrutura de um cerâmico multifásico existe uma diferença de valores dos coeficientes de expansão térmica entre o quartzo ($\alpha \approx 26 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) e a fase vítrea ($\alpha \approx 8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) [5] que o rodeia, promovendo o aparecimento de tensões de compressão que reforçam mecanicamente as peças. Esta teoria foi confirmada por autores que verificaram que a presença de grãos de quartzo residual tem um papel importante no desempenho mecânicos dos corpos cerâmicos, no entanto, a granulometria destes grãos é um fator muito importante. Mattyasovzky-Zsolnay[6] defende que a resistência mecânica é influenciada pela granulometria do quartzo. Estes devem ter tamanhos compreendidos entre 10 a 30 μm para que as forças compressivas formadas sejam benéficas para as propriedades mecânicas [5]. Quando a granulometria é superior à referida são criadas tensões que promovem o aparecimento de fissuras que envolvem os grãos de quartzo fragilizando o produto final e conseqüente redução nos valores da resistência mecânica, fenómeno visível na microestrutura apresentada na figura 2 [7]. O aparecimento dessas microfissuras pode também ser atribuído a transformações de fase, como é o caso da passagem de cristobalite β -cristobalite α acompanhado de uma redução volúmica que ocorre durante o arrefecimento [8].

A porosidade é uma variável que pode influenciar as propriedades mecânicas, podendo ser benéfica ou prejudicial, dependendo da geometria e tamanho dos poros. Alguns autores afirmam que a redução de porosidade aberta tem influencia direta no aumento da resistência mecânica do produto [5]. A porosidade fechada com diâmetros entre 5 e 20 μm e com uma distribuição uniforme é favorável às propriedades mecânicas [9]. Este contributo positivo pode ser explicado dissipação de energia quando a fissura chega ao poro.

Portanto a resistência mecânica da cerâmica de grés pode estar relacionada com todas as características da microestrutura, porosidade, fase vítrea, mulite e quartzo, sozinhos ou em conjunto.

Como foi descrito acima, é muito difícil entender na realidade a resistência mecânica de um produto de grés, devido ao grande número de variáveis envolvidas no processamento desses materiais. Neste trabalho, pretende-se estudar o contributo de duas variáveis microestruturais, a porosidade e a quantidade de fase vítrea, para a resistência mecânica de um material em grés de modo a poder melhor controlar-se as curvas de cozedura numa fábrica que produza este tipo de material.

Capítulo II – Procedimento Experimental

“A ciência de hoje é a tecnologia de amanhã.”

Edward Teller

2 Procedimento experimental

Neste capítulo apresentar-se-á a caracterização da pasta utilizadas neste trabalho e far-se-á referência às técnicas utilizadas tendo como referência o esquema apresentado na figura 3. O pó atomizado foi cedido pela Ria Stone.

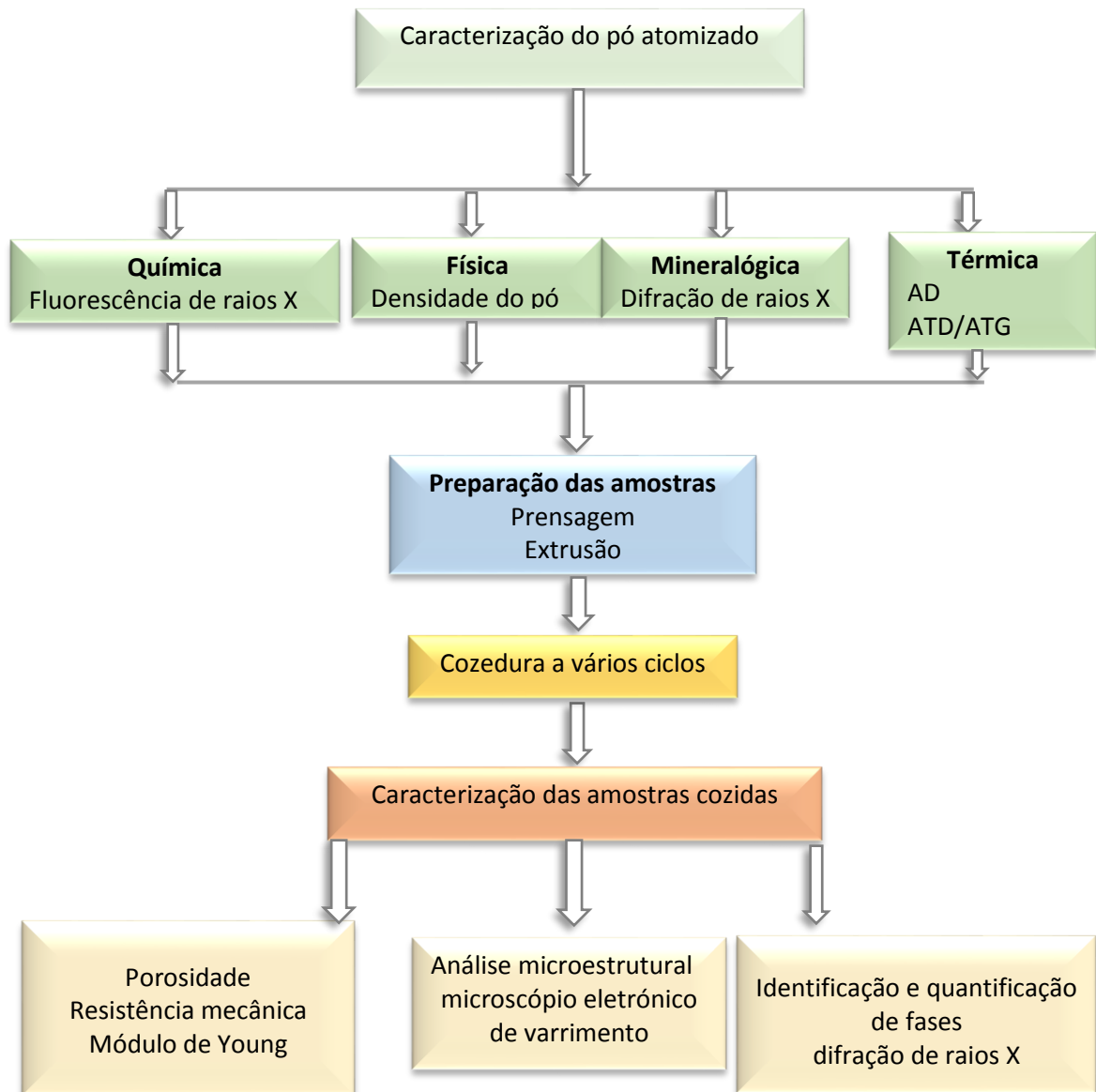


Figura 3 - Fluxograma da metodologia experimental utilizada no decorrer deste trabalho

2.1 Caracterização do pó atomizado

Inicialmente fez-se uma caracterização do pó atomizado que vai servir de objeto de estudo no decorrer deste trabalho.

2.1.1 Análise química

A análise química efetuada ao pó atomizado usado no decorrer deste trabalho, foi feita num laboratório do Canadá (AcmeLabs) que utilizou o método de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). O objetivo desta análise foi a determinação da percentagem de óxidos presentes na sua composição.

2.1.2 Densidade do pó atomizado

O pó atomizado recebido foi submetido a um ensaio para determinação da densidade real, em que o equipamento utilizado foi um picnómetro de gás hélio modelo “Multipicnómetro”, da Quantachrome.

2.1.3 Análise mineralógica

Devido à estrutura cristalina das matérias-primas utilizadas na formulação de uma pasta de grés, a difração de raios X (DRX) é a técnica mais usual na caracterização mineralógica deste tipo de materiais, uma vez que permite a identificação de minerais argilosos e não argilosos. Para o efeito, usaram-se amostras secas finamente moídas, retiradas de forma representativa cada material a ensaiar.

Com o objetivo de conhecer os minerais presentes no pó atomizado e as fases formadas durante a cozedura, efetuaram-se análises de difração de raios X. Os ensaios foram realizados num difratómetro *Rigaku Geigerflex* com radiação $K\alpha$ do Cu com um comprimento de onda de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. A análise foi realizada para um intervalo angular de varrimento entre 4° e 80° (2θ) com um passo de $0,02^\circ$ e um tempo de aquisição 96 s. A identificação dos picos foi feita de acordo com a base de dados “*International Center for Diffraction Data*” (ICDD) e a semi-quantificação das fases cristalinas foi realizada recorrendo-se ao método de Rietveld.

A quantificação da fase líquida (%) formada durante a sinterização, foi feita recorrendo a ensaios de DRX a amostras cozidas a diferentes temperaturas e tempos de patamar.

2.1.4 Análises Térmicas

A análise térmica envolveu um conjunto de técnicas destinadas ao estudo do comportamento térmico dos materiais. Quando um material é aquecido ou arrefecido, sofre transformações na sua estrutura. A avaliação dos efeitos térmicos em função da temperatura permite obter informações úteis acerca da constituição das amostras.

2.1.4.1 Análise dilatométrica

A análise dilatométrica é um ensaio que permite determinar as variações dimensionais (retração / dilatação) sofridas por uma amostra quando submetida a um processo de aquecimento e arrefecimento. Para realização desta análise foram preparados provetes cilíndricos com as dimensões requeridas pelo dilatómetro. Os ensaios foram feitos com provetes crus e devidamente secos de forma a compreender e construir as curvas de cozedura utilizadas durante o trabalho desenvolvido.

O equipamento utilizado foi o dilatómetro Bahr Thermoanalyse GmbH 2000, tipo DIL 801L, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min para uma temperatura máxima de 1200 °C.

2.1.4.2 Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG)

O comportamento térmico dos materiais cerâmicos pode ser avaliado recorrendo a análises térmicas, nomeadamente a análise térmica diferencial (ATD), que regista a diferença de temperatura entre a amostra a analisar e o material usado como referência à medida que ambos são submetidos a variações de temperatura e a análise termogravimétrica (TG) mede a variação de massa em função da temperatura à qual a amostra é sujeita. Estas variações são consequência de alterações químicas nos materiais, indicativas de ocorrência de fenómenos de decomposição e oxidação dos constituintes das matérias-primas utilizadas. Estas duas análises complementam-se, a comparação dos resultados obtidos facilita a identificação do tipo de reações ou fenómenos que ocorrem durante a cozedura.

Os ensaios ATD e TG foram efetuados a amostras cruas em pó, num aparelho SETARAM LabsysTM, com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, desde a temperatura ambiente até 1200 °C. É um sistema combinado onde se realizam os dois tipos de análise (ATD/TG), usando uma única amostra sob as mesmas condições experimentais.

2.2. Caracterização dos corpos cerâmicos cozidos

Nesta fase foram feitos vários ensaios utilizando amostras prensadas na fábrica e submetidas a vários ciclos com diversos tempos de patamar e a várias temperaturas. As cozeduras foram realizadas num forno elétrico FRIPORTUS, tipo FL1, Série 8/88 n.º 198.

A curva que melhor reproduziu as características da pasta de produção da Ria Stone está referenciada na figura 4.

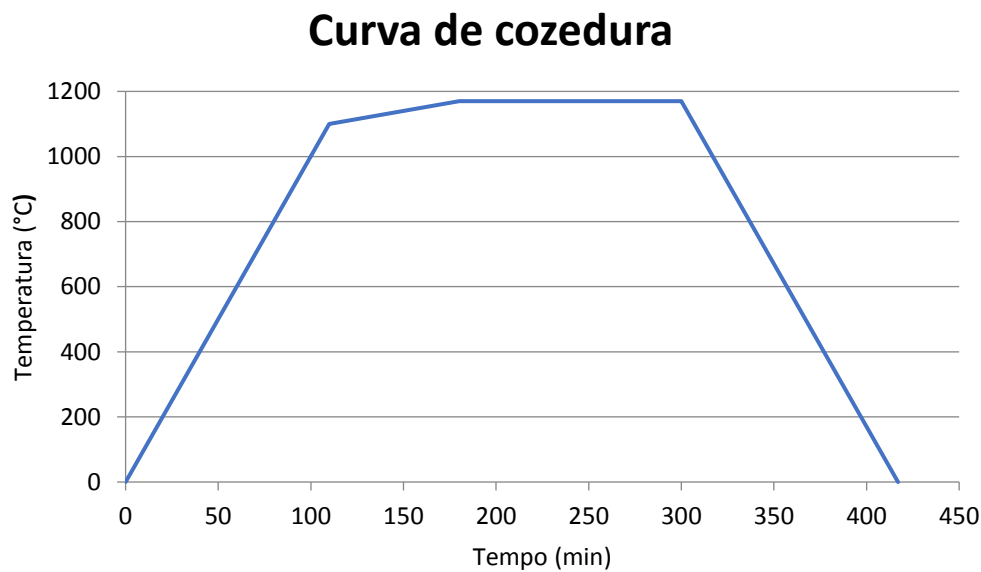


Figura 4 - Curva de cozedura utilizada durante os ensaios experimentais. A velocidade de aquecimento entre T_{amb} e 1100 °C – 10 °C/min; 1100 °C e T_{max} – 1 °C/min; e um patamar que varia entre 10 e 480 min.

Após cozedura as amostras foram caracterizadas quanto às suas propriedades físicas, químicas e microestruturais.

2.2.1 Análise mineralógica

A difração de raios X (DRX) foi a técnica utilizada para identificar as fases formadas durante a cozedura. Foram efetuados dois tipos de análise a amostras cozidas, uma quantitativa e outra qualitativa.

Na análise quantitativa foi utilizado o método de Rietveld, que permite determinar a % de cada fase cristalina formada.

A quantificação da fase vítrea foi feita através da difração de raios X em que se adicionou um padrão, 5% de CaF₂. Para obter os resultados apresentados utilizou-se o software High Score Plus 4.7 da PanAlytical.

A análise qualitativa neste ponto é a mesma efetuada no ponto referido anteriormente (2.1.3), o equipamento utilizado já foi referenciado na mesma altura.

2.2.2 Porosidade aparente

A porosidade aparente (%) foi determinada recorrendo à equação:

$$PA(\%) = \frac{(p_2 - p_1)}{(p_2 - p_3)} * 100$$

em que p_1 é peso da amostra seca, p_2 peso da amostra após duas horas de fervura e p_3 o peso imerso em água.

2.2.3 Resistência mecânica

A resistência mecânica corresponde à tensão limite antes da rutura.

Neste trabalho foram feitos ensaios de resistência mecânicos à flexão em três apoios. Estes testes foram realizados num equipamento de ensaios Shimadzu Autograph AG-25TA.

Para realizar este ensaio foram usados 10 provetes extrudidos para cada situação.

Ao provete cilíndrico é aplicada uma força, $P(N)$ até à sua rutura, com o conhecimento da distância entre apoios L (mm), e das dimensões da secção transversal dos provetes d (mm), é possível calcular o módulo de rutura recorrendo à seguinte equação:

$$MR = \frac{8PL}{\pi d^3}$$

onde MR é o módulo de ruptura à flexão (MPa).

2.2.4 Módulo de Young

O módulo de Young, um módulo de elasticidade, é uma grandeza proporcional à rigidez de um material quando este é submetido a uma tensão externa.

Para a sua medição, foi utilizado um equipamento GrindoSonic MK, modelo: MK5 “Industrial”. Este equipamento possui uma precisão e estabilidade que ronda 0,005%. O seu funcionamento está apresentado esquematicamente na figura 5.

Módulo de Young

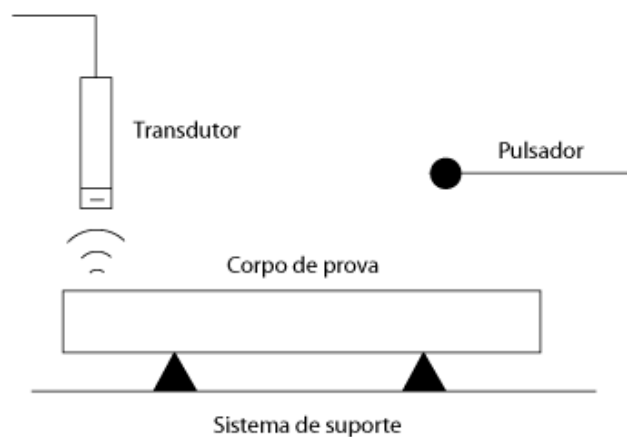


Figura 5 - Representação esquemática do equipamento que permite a obtenção de leitura para valores do módulo de Young

No esquema apresentado é visível o pulsador que corresponde à parte do equipamento que aplica o impacto no corpo de prova para gerar as vibrações mecânicas, sem provocar danos, e o transdutor capta a resposta acústica e transforma-a em sinal elétrico de forma

a que possamos ler as frequências de ressonância. Este sistema está ligado a um software no qual são introduzidas as dimensões das amostras e as frequências obtidas durante o ensaio, que posteriormente nos fornece os resultados de módulos de Young para as amostras em análise.

2.2.5 Caracterização microestrutural

A microscopia eletrônica de varrimento (MEV) é uma técnica de análise muito utilizada na caracterização de materiais.

A caracterização microestrutural foi efetuada a amostras cozidas a diferentes ciclos térmicos identificados anteriormente. As amostras foram fraturadas e posteriormente impregnadas em *araldite* ficando a base fraturada exposta. Foram polidas com uma sequência de lixas abrasivas e terminando o processo nos panos com pastas de diamante de 3 μm . Posteriormente foram submetidas a um ataque químico com ácido fluorídrico a 40% durante 10 segundos para proceder à remoção da fase vítrea formada durante a cozedura e revelar as fases cristalinas existentes (mulite e grãos de quartzo).

Na caracterização microestrutural as amostras em estudo foram observadas no microscópio eletrônico de varrimento S4100 Hitachi com um potencial de aceleração máximo de 30 kV e uma resolução de 15 Å, e analisadas quimicamente através do sistema acoplado de EDS (“Energy-dispersive X-ray spectroscopy”).

Capítulo III – Apresentação de resultados

“Você não pode provar uma definição. O que você pode fazer é mostrar que ela faz sentido”

Albert Einstein

3 Apresentação de resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização do pó atomizado cedido pela empresa RiaStone, que foi a formulação estudada neste trabalho.

3.1 Caracterização do pó atomizado

O pó atomizado foi cedido pela RiaStone, como acima mencionado, pó que faz parte da sua produção. Esta caracterização compreende a análise química, a análise mineralógica, a determinação da densidade e o comportamento durante a queima (análises térmicas).

3.1.1 Caracterização química

A tabela 1 apresenta os resultados da composição química do pó na forma de óxidos (percentagens ponderais). Estes resultados foram obtidos por FRX, com um protocolo em que se analisa primeiro a perda ao rubro. Este resultado está também apresentado nesta tabela. A segunda linha da tabela mostra a composição química do pó sem o contributo da perda ao rubro.

Tabela 1 - Composição química do pó atomizado (% ponderal de óxidos) obtida por FRX. P.R. significa perda ao rubro.

<i>Composição</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>K₂O</i>	<i>Na₂O</i>	<i>MgO</i>	<i>CaO</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>TiO₂</i>	<i>P₂O₅</i>	<i>P.R.</i>
Com perda ao rubro	66,6	22,0	1,7	1,5	0,5	0,3	0,9	0,4	0,2	6,0
Sem perda ao rubro	70,8	23,4	1,8	1,6	0,5	0,3	0,9	0,4	0,2	---

3.1.2 Caracterização física - Densidade do pó atomizado

A densidade do pó, por picnometria de hélio, foi de $\rho = 2,51 \text{ g cm}^{-3}$.

3.1.3 Caracterização mineralógica - análise por difração de raios X

A análise mineralógica do pó atomizado (figura 6), por DRX revelou, a presença de alguns minerais tais como, quartzo (SiO_2), moscovite ($[(\text{K},\text{Na})\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$), caulinite ($[\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4]$) e ainda albite ($[\text{NaAlSi}_3\text{O}_8]$). Como dito na introdução, a moscovite faz parte das micas e a albite dos feldspatos.

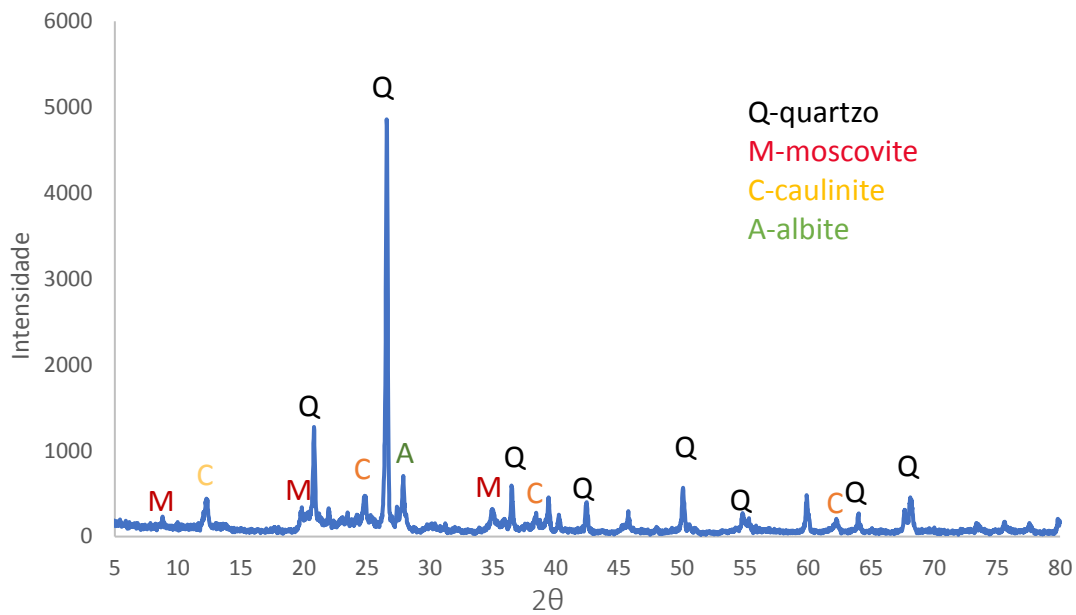


Figura 6 - Difratograma do pó atomizado. Detetaram-se picos de quartzo (referenciados a negro), moscovite (a vermelho), albite (a verde) e a caulinite (a amarelo).

3.1.4 Caracterização térmica

Na tabela 2 resume-se os fenómenos físico-químicos que ocorrem durante a cozedura de pastas cerâmicas tradicionais. Este resumo apresentado em forma de tabela ajuda a compreender as transformações ocorridas durante a cozedura.

Tabela 2 – Resumo dos fenômenos físico-químicos que ocorrem durante a cozedura de produtos de pastas cerâmicas tradicionais.

Temperatura (°C)	Transformações
< 100	Libertação da água de conformação (água livre) acompanhada de retração
100 – 200	Perda da água adsorvida e zeolítica
300 – 600	Oxidação e eliminação da matéria orgânica com libertação de gases carbónicos
400 – 600	Perda da água de constituição e formação da metacaulinite a partir do caulino.
~573	Inversão do quartzo para a forma mais estável a altas temperaturas acompanhada de um aumento de volume
700 – 950	Decomposição de carbonatos e sulfuretos com libertação de óxidos de carbono e enxofre gasosos
980	Inicia-se a formação de espinela a partir dos minerais de argila e começa a contração do corpo cerâmico
1000	Início da formação da mulite
1050 – 1100	Início de formação de fase vítrea a partir do feldspato e também da contribuição de argilominerais do grupo da mica. A mulite cresce e a contração prossegue
1100 – 1200	A quantidade de fase vítrea aumenta acelerando a dissolução dos minerais da argila e alguma dissolução de quartzo. A porosidade diminui e a contração torna-se mais rápida
>1250	A quantidade de fase vítrea aumenta, os cristais aciculares de mulite crescem, somente os poros fechados permanecem no corpo cerâmico

3.1.4.1 Análise dilatométrica

O comportamento do pó atomizado é traduzido em fenómenos de expansão e retração como é visível na figura 7, ao longo do ciclo térmico a que foi sujeito.

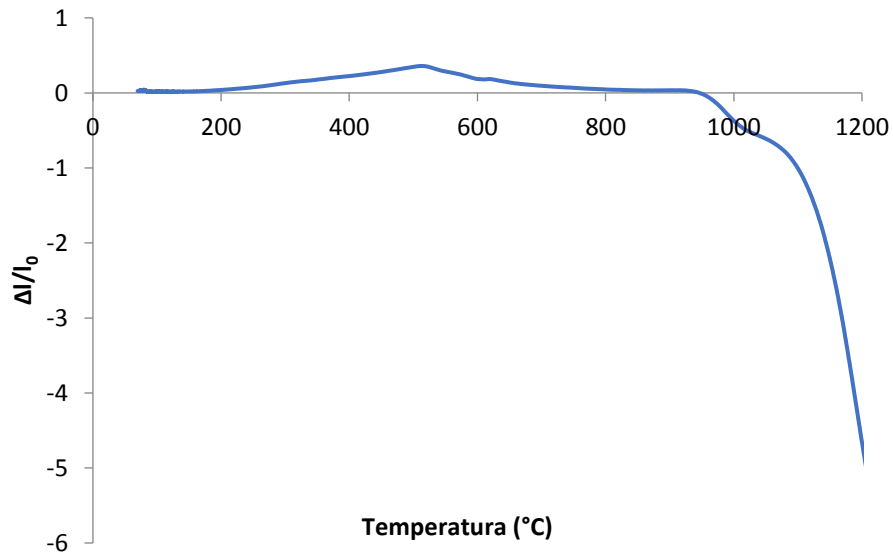


Figura 7 - Curva dilatométrica do pó atomizado.

Os fenómenos físico-químicos que ocorrem durante a cozedura de produtos de pastas cerâmicas tradicionais, apresentados anteriormente na tabela 2, são reprodutíveis no caso do pó atomizado estudado neste trabalho. A partir de 100 °C inicia-se o processo de secagem do corpo cerâmico, a água absorvida vai sendo libertada em forma de vapor. Esta etapa não é perceptível na figura 7 porque o pó usado estava atomizado (o teor em humidade está entre 2 a 3%). A 200 °C é visível o início da dilatação do corpo por aumento da temperatura. A ca. 500 °C observa-se uma retração devida à saída das águas de constituição, que é parcialmente sustentada pela expansão a 573 °C provocada pela transformação do quartzo α (fase de baixa temperatura) para quartzo β (forma cristalina de alta temperatura). Durante o arrefecimento observar-se-á o fenómeno inverso (transformação do quartzo β em quartzo α) ao qual está geralmente associado o aparecimento de fissuras nos corpos cerâmicos que podem influenciar de forma negativa a qualidade do produto final

(característica que depende do tamanho do grão de quartzo, como já referido). Estas transformações, de perda de água de constituição, são confirmadas com a curva de ATD/TG apresentada na figura 8. Entre 950 e 1000 °C o corpo cerâmico sofre uma retração de 0,5% e toma valores mais significativos a partir de 1100 °C, quando se inicia o processo de cozedura propriamente dito.

3.1.4.2 Análise térmica diferencial e gravimétrica simultânea

A figura 8 mostra a análise térmica diferencial (ATD) e gravimétrica (TG) simultânea referente ao pó atomizado objeto de estudo deste trabalho.

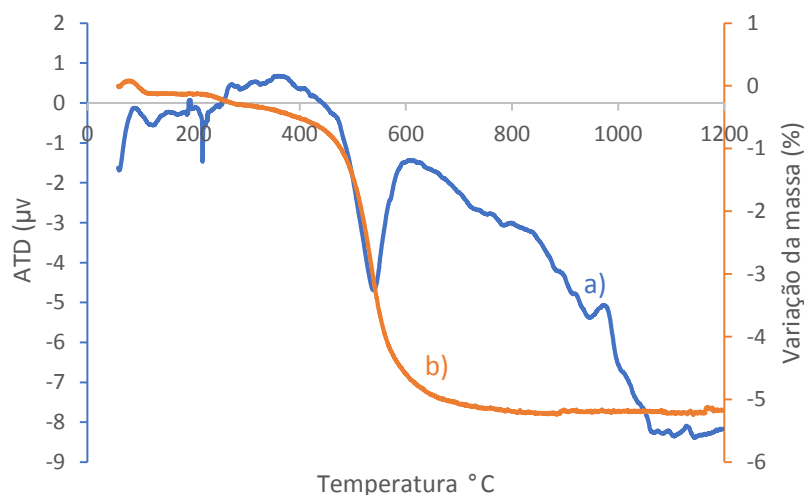


Figura 8 - Análise térmica diferencial, a) e termogravimétrica, b), do pó atomizado.

O traçado das curvas de ATD/TG referente à nossa pasta (fig.8) permite-nos observar um forte pico endotérmico associado a uma significativa perda de massa aos 500-550 °C a que corresponde a destruição irreversível da estrutura da caulinite com eliminação dos grupos hidroxilos OH⁻, é ainda visível um pico exotérmico de fraca intensidade por volta dos 950-980 °C, atribuído à formação de novas fases tais como a mulite.

3.2 Caracterização das amostras cozidas

A curva de cozedura apresentada no capítulo anterior (figura 4) foi criada com recurso à curva dilatométrica (figura 7) e ainda com o objetivo de tentar reproduzir as condições utilizadas na empresa. Numa perspetiva de o sistema ter tempo de atingir o equilíbrio a velocidade de aquecimento entre 1100 °C e a temperatura máxima foi mais reduzida (1 °C/min) .

3.2.1 Fases formadas após cozedura

Para identificação das fases cristalinas formadas durante a cozedura foi feita análise da difração de raios X, os resultados estão representados na figura 9, para a amostra cozida a 1170 °C durante 10 min.

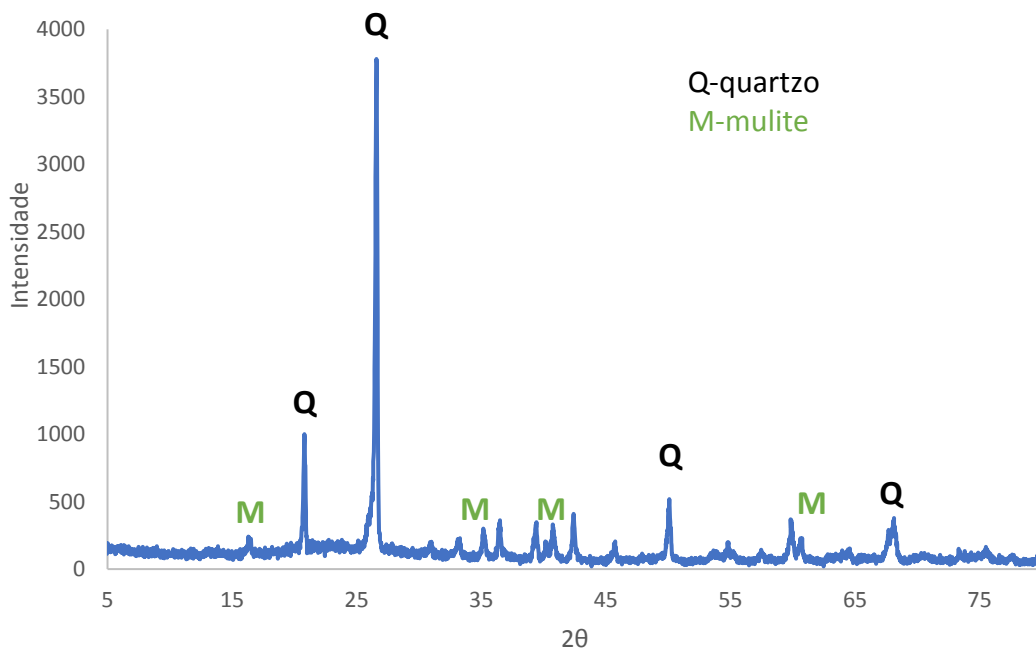


Figura 9 - Difratograma da amostra cozida a 1170 °C durante 10min. Os picos identificados com M pertencem à mulite e com Q ao quartzo. A ligeira boça na linha de fundo em torno de 25° deve-se à presença de fase vítrea.

Identificam-se as fases mulite e quartzo. A ligeira boça da linha de fundo em torno de $2\theta = 25^\circ$ deve-se à presença de fase vítrea.

As fases formadas durante a cozedura são quartzo, mulite e fase líquida. Se o processo de cozedura continuar as fases formadas são as mesmas como é mostrado no gráfico da figura 10, (assume-se que a fase líquida formada durante a cozedura vitrifica durante o arrefecimento, isto é, despreza-se a quantidade da fase líquida que cristaliza).

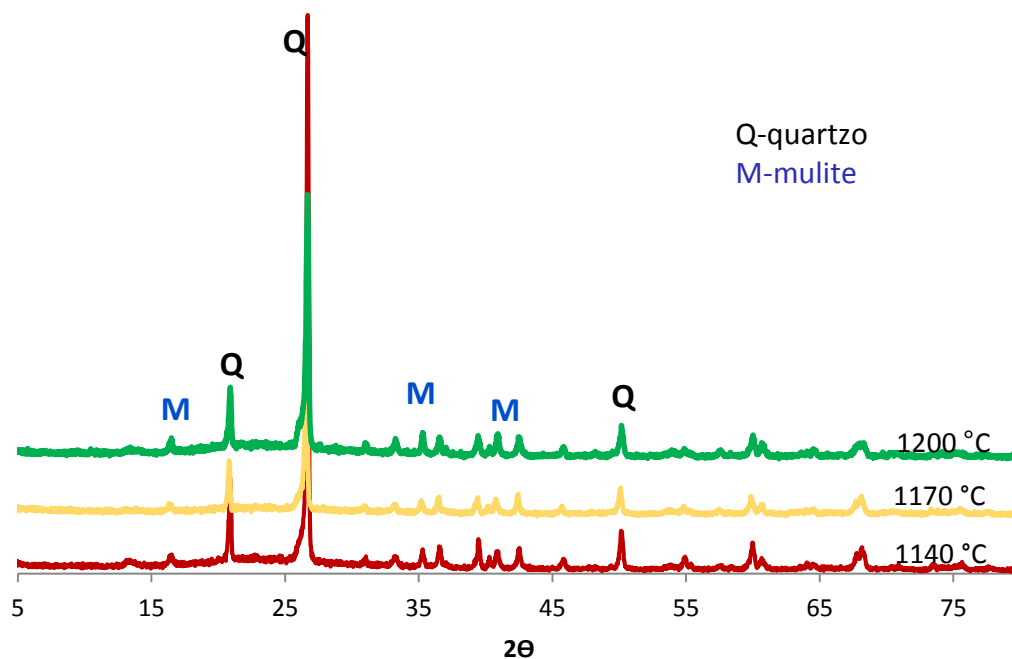


Figura 10 - Difractograma das amostras cozidas às temperaturas indicadas, por 10 min. As fases presentes são sempre as mesmas, quartzo, mulite e fase vítrea.

3.2.2 Formação de fase líquida

Com o aumento da temperatura as fases cristalinas formadas são as mesmas, mas a quantidade de fase vítrea formada vai sofrendo variações que se encontram representadas no gráfico da figura 11.

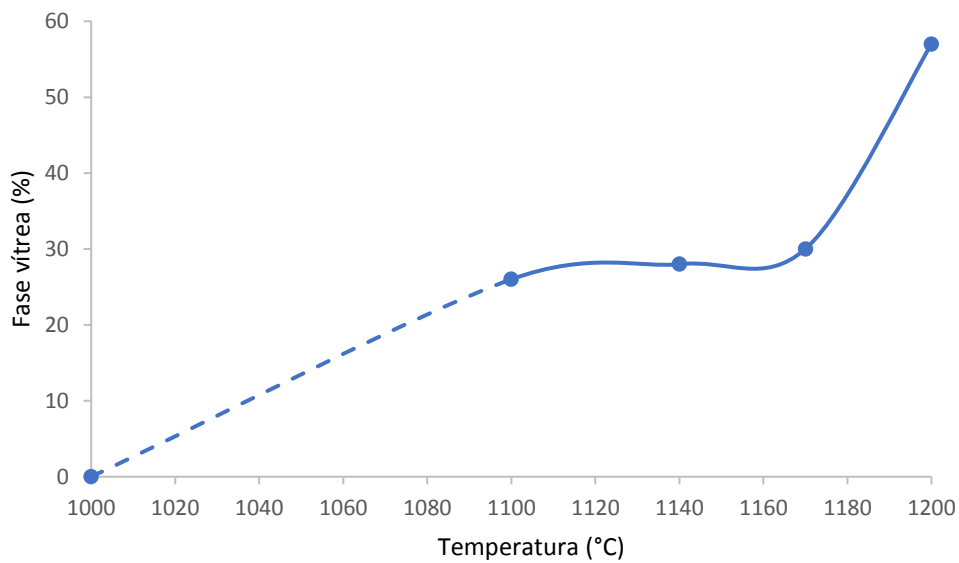


Figura 11— Variação da quantidade de fase vítrea formada com a temperatura para um tempo de permanência às temperaturas indicadas de 10 min.

Para a amostra cozida a 1000 °C não se observa a boça na linha de fundo em torno de $2\theta = 25^\circ$, indicador que ainda não se formou uma quantidade suficiente de fase líquida (vitrificada durante o arrefecimento) a esta temperatura. Admitiu-se, assim, que era zero a quantidade de fase vítrea formada a 1000 °C. Com esta premissa, calculou-se a quantidade de fase vítrea formada às outras temperaturas de cozedura recorrendo aos DRX efetuados.

O gráfico apresentado na figura 11, permite-nos ver que no intervalo entre 1100 °C e 1170 °C a quantidade de fase vítrea formada não sofre alterações significativas. A partir de 1170 °C verifica-se uma subida na quantidade desta fase, o que nos leva a concluir que o sistema pode não estar em equilíbrio. De facto, prolongando-se o tempo de permanência às três temperaturas, de 1140, 1170 e 1200 °C, verifica-se que a quantidade de fase vítrea formada aumenta com o tempo de patamar (figura 12), até um determinado tempo a partir do qual toma valores que não sofrem alteração significativa. A curva referente a 1200 °C apresenta sempre praticamente o mesmo valor de fase vítrea formada, indicador de que a essa temperatura o equilíbrio térmico é mais rapidamente atingido.

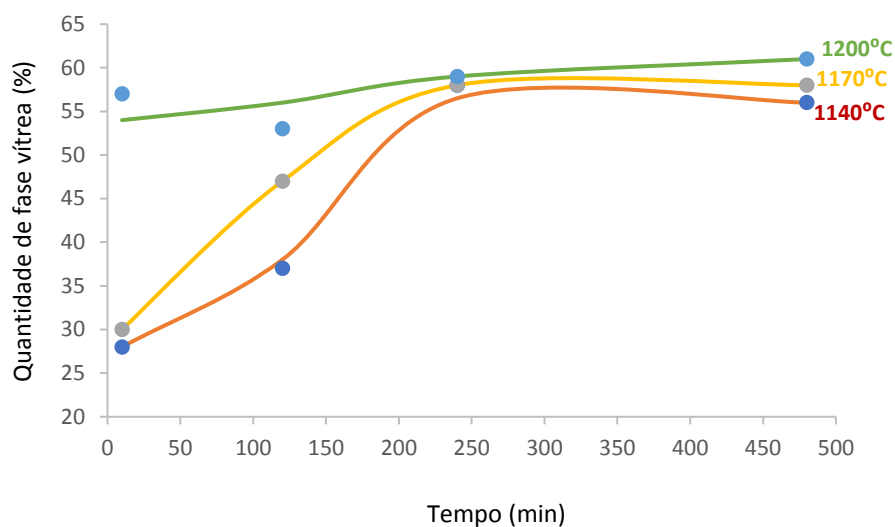


Figura 12 – Variação da quantidade de fase vítrea formada a diferentes temperaturas e com o tempo de patamar.

Este resultado permite-nos dizer com alguma certeza que para temperaturas mais baixas (1140 e 1170 °C), 2 horas de patamar não são suficientes para o sistema entrar em equilíbrio, pois só a partir de 4 horas é que os valores referentes à formação de fase vítrea começam a mostrar alguma estabilidade. Para temperaturas superiores, como é o caso de 1200 °C o sistema dá indícios de estabilidade logo no início (a quantidade de fase vítrea formada permanece praticamente constante).

3.2.3 Porosidade

As amostras foram submetidas a diferentes ciclos térmicos em que a temperatura máxima variou entre 700 e 1200 °C. Com estes ciclos pretendia-se ver a influência da temperatura de cozedura e tempos de patamar nos resultados referentes às fases formadas como já foi apresentado no ponto anterior, às porosidades que vai ser apresentado neste ponto, às propriedades mecânicas e às respetivas microestruturas que iremos abordar mais adiante. Com a densidade do pó atomizado (2,51 g/cm³) e deste pó prensado (1,77 g/cm³), calculou-se uma porosidade inicial de 30%. A 700 °C provavelmente devido à saída da água de constituição, observa-se um pequeno aumento da porosidade, que passa de 30% para 33% como é visível no gráfico da figura 13.

A curva da figura 13 está de acordo com os resultados observados na curva dilatométrica, figura 7, considerando o intervalo de temperaturas 1140 - 1170 °C, intervalo de temperaturas em que a curva dilatométrica mostra que o material continua a retrair e os resultados referentes à porosidade indicam que não se verifica alteração deste parâmetro. Recorrendo à figura 11, que representa a quantidade de fase vítrea formada com a temperatura, verificou-se que neste mesmo intervalo de temperaturas não foi observada uma variação significativa da quantidade de fase líquida. Este é provavelmente o motivo para justificar a não variação dos valores da porosidade. A porosidade começa a apresentar variações significativas dos seus valores a partir de 1100 °C, a que corresponde na curva dilatométrica ao início de uma retração muito acentuada (início da cozedura propriamente dita).

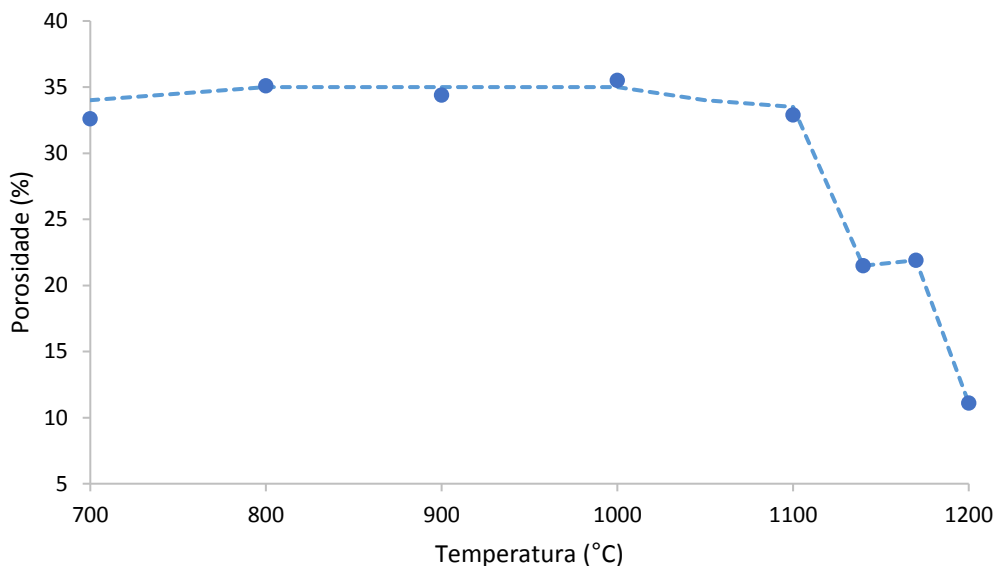


Figura 13 - Variação da porosidade (%) com a temperatura. Para cada temperatura de ensaio o tempo de residência foi de 10 min.

Para se compreender o patamar de porosidade no intervalo de temperatura acima mencionado, aumentou-se o tempo de residência a estas temperaturas (figura 14).

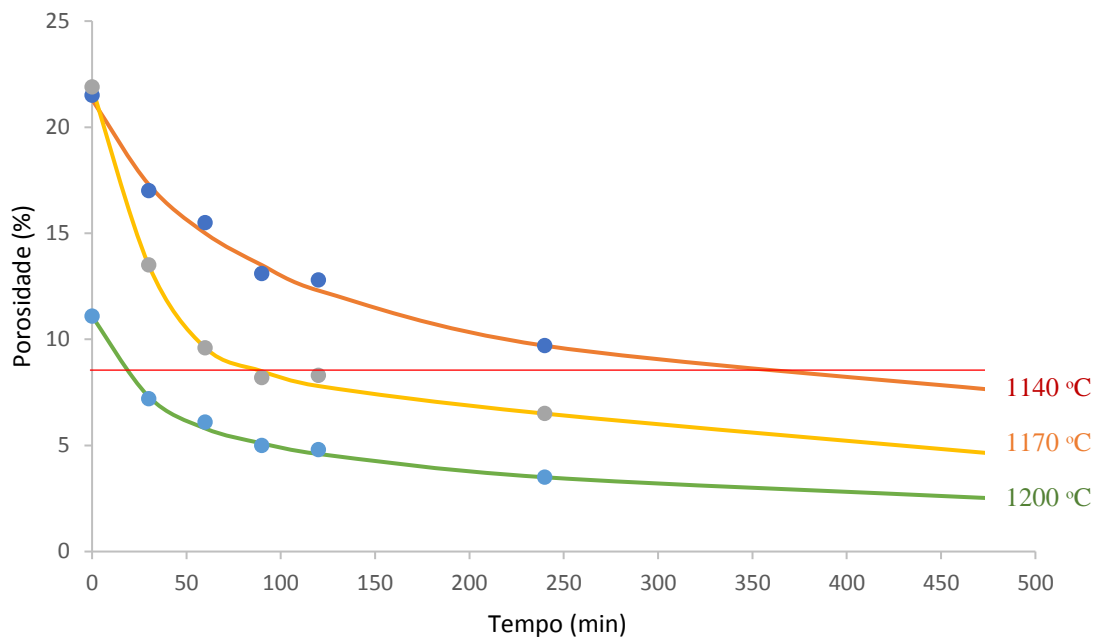


Figura 14 - Variação da porosidade (%) com o tempo de patamar, às temperaturas indicadas. A reta a vermelho indica o valor de porosidade (8%) máximo que esta pasta de grés pode possuir para ter uma absorção de água inferior a 3%.

Na figura 14, as curvas de 1140 e 1170 °C apresentam o mesmo valor inicial de porosidade aberta, próximo de 22% a que corresponde a mesma quantidade de fase líquida como se pode confirmar na figura 11. A variação da porosidade com o tempo de patamar nestes dois casos pode ser analisada em dois momentos: há inicialmente um momento de decréscimo acentuado da porosidade, seguido de um período com um decréscimo mais suave, momento este em que as curvas a estas temperaturas têm um comportamento idêntico e que corresponde a uma mesma quantidade de fase líquida (fig.11). As diferenças observadas no momento inicial podem ser atribuídas a uma diminuição na viscosidade da fase líquida quando a temperatura aumenta ou podem ser atribuídas a um processo de difusão mais rápido. Do ponto de vista industrial existe sempre a preocupação de reduzir os custos do processo, pelo que é muito vantajoso reduzir a temperatura de cozedura sem alterar as características do produto final. Como é visível nos resultados até agora apresentados para manter os valores da porosidade dentro dos valores desejados (reta assinalada a vermelho na figura 14), é necessário prolongar bastante o tempo de patamar de cozedura se a temperatura do máximo for diminuída. Quando se fala em temperaturas mais elevadas por exemplo 1200 °C, essa questão já não se põe, a reta a vermelho interseca esta curva para

tempos muito curtos (aproximadamente 20 minutos). As condições requeridas são atingidas muito rapidamente.

3.2.4 Variação da densidade do corpo com a temperatura de cozedura

Foi analisada a forma como se comporta a densidade das amostras quando se varia a temperatura, figura 15.

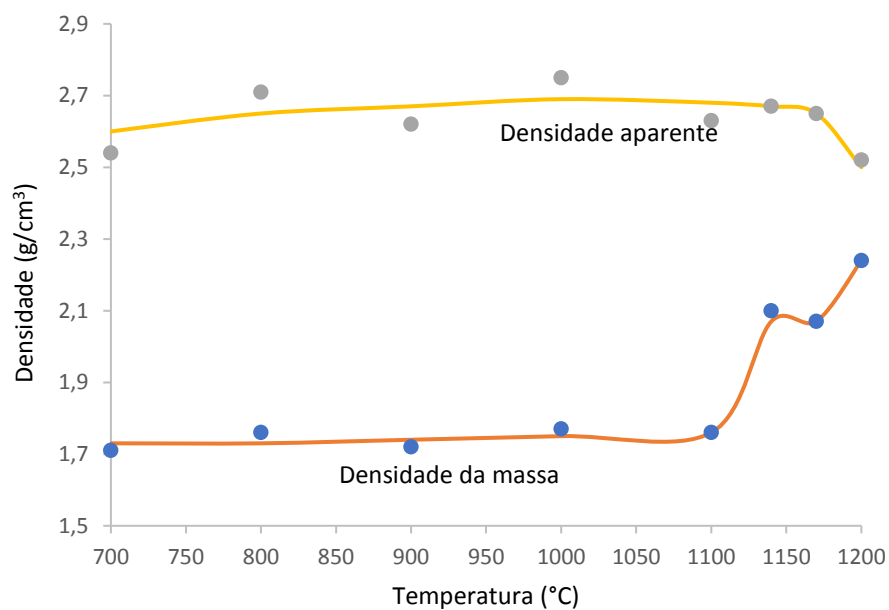


Figura 15 - Variação da densidade aparente e da densidade da massa com a temperatura

Com o aumento da temperatura, a densidade da massa é praticamente constante, verificando-se uma ligeira diminuição a partir de 1170 °C. Em contrapartida, a densidade aparente começa a aumentar a partir de 1100 °C e a curva obtida tem um comportamento semelhante (inverso) ao da curva de porosidade. Isto significa que a variação da densidade aparente do material tem duas contribuições: a da diminuição da porosidade, que provoca um aumento da densidade aparente, e a do aumento da quantidade de fase vítrea, que se traduz numa diminuição da densidade da massa.

3.2.5 Comportamento mecânico do material cozido

3.2.5.1 Resistência mecânica

As propriedades mecânicas de um produto cerâmico estão ligadas a determinadas características desenvolvidas durante a cozedura, como é o caso da porosidade, da presença de grãos de quartzo e ainda da distribuição das fases cristalinas na matriz vítrea.

Com o aumento de temperatura a resistência mecânica tem tendência a aumentar como é visível no gráfico apresentado na figura 16. Existe novamente um intervalo de temperatura (1140 – 1170 °C) onde o valor da resistência não sofre alterações significativas. Este intervalo corresponde ao encontrado na figura 13 quando se analisou a variação da porosidade com a temperatura. Podemos então dizer que para estas temperaturas o comportamento mecânico do material é altamente influenciado pela porosidade.

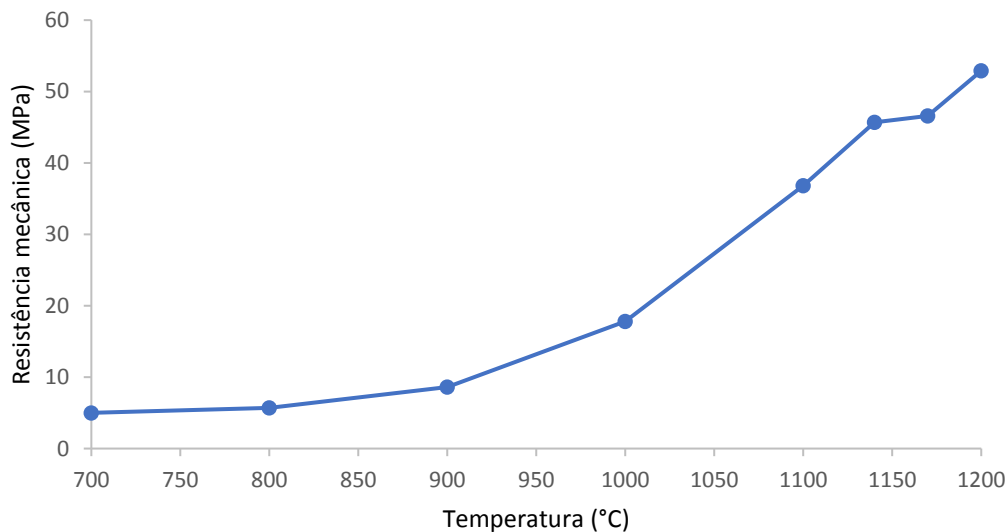


Figura 16 - Variação da resistência mecânica com a temperatura (10 min de patamar a cada temperatura).

A tendência, da resistência mecânica aumentar com a temperatura deve-se à diminuição da porosidade. Para suportar esta afirmação, no gráfico da figura 17 representa-se a variação da resistência mecânica com a porosidade.

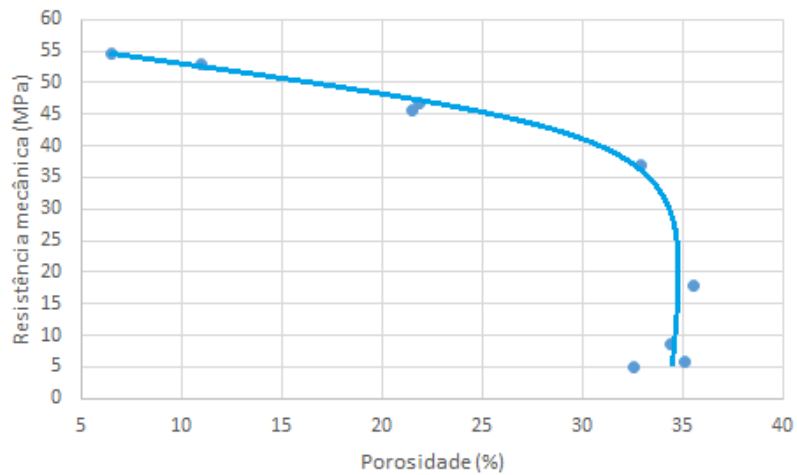


Figura 17 - Variação da resistência mecânica com a porosidade.

Verifica-se um aumento da resistência mecânica sem variação da porosidade quando esta se encontra a ca. 35% (intervalo de temperatura de 700 a 1100 °C, figura 17). A partir desta temperatura, a resistência mecânica aumenta linearmente com a diminuição da porosidade. Considerando apenas a parte linear do gráfico (fig. 17) e extrapolando o valor da resistência mecânica para porosidade nula ($P = 0\%$), obtêm-se uma resistência próxima de 60 MPa. Esta seria a resistência mecânica máxima atingível para o material se não houvesse variação microestrutural. Esta tendência é mostrada na figura 18.

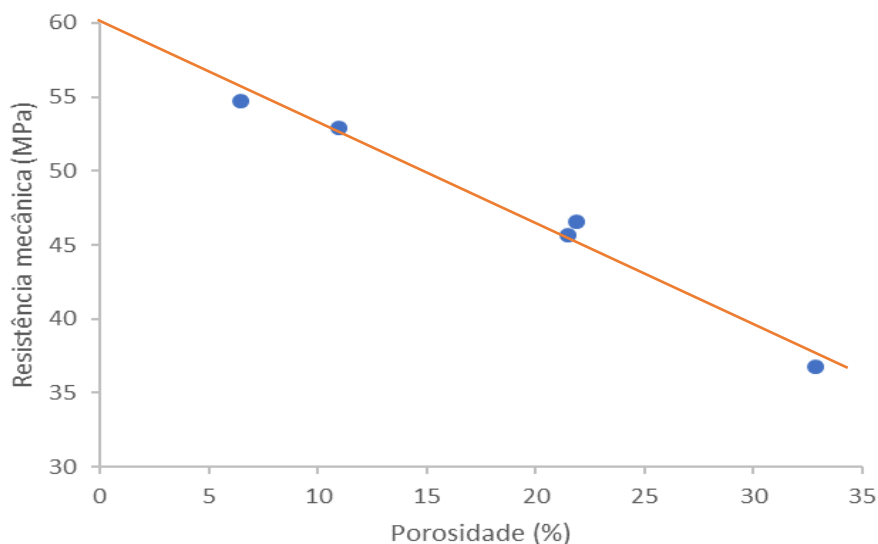


Figura 18 - Variação da resistência mecânica com a porosidade para temperaturas superiores a 1100 °C. Extrapolando-se a tendência, o material apresentará uma resistência mecânica de 60 MPa quando a porosidade for nula.

3.2.5.2 Módulo de Young

Foi feito um estudo do comportamento do material referente ao módulo de Young. Nos materiais cerâmicos, o módulo de Young varia com a porosidade [10], e também aqui, pretendeu-se ver se tal era verificado. Os resultados obtidos estão representados na figura 19 (os pontos azuis são referentes a ensaios experimentais).

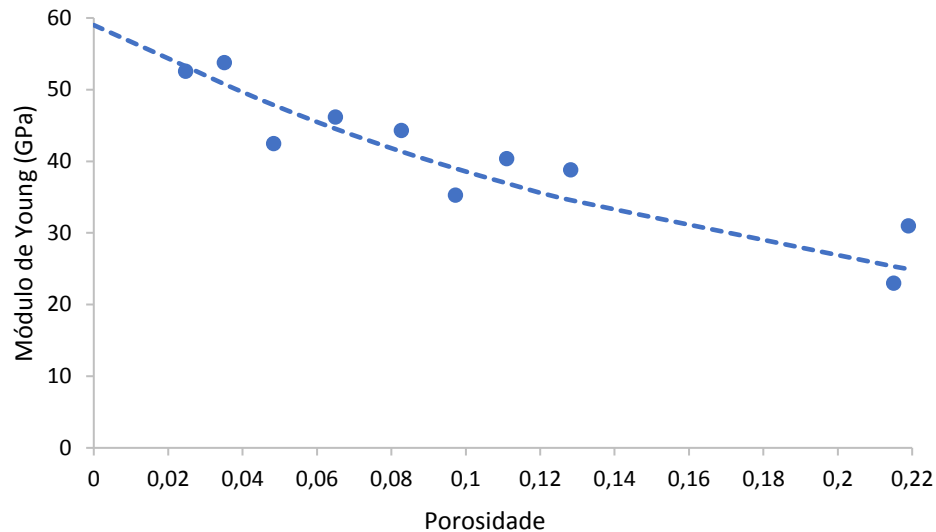


Figura 19 - Variação do módulo de Young com a porosidade.

Verifica-se uma boa relação entre o módulo de Young e a porosidade, mostrando a tendência esperada da sua diminuição com o aumento da porosidade [10], para um intervalo bastante largo de porosidade, 2 a 22%.

Se o corpo cerâmico for poroso, a medição do módulo de Young será afetada pela porosidade, que é o caso que temos em estudo.

Piatasik, H. Hasselman e Knudsen ([10],[11]), verificaram para a alumina uma variação do módulo de Young, E , com a porosidade, P , de acordo com a expressão:

$$E = E_0 \left(1 - \frac{AP}{1+(A-1)P} \right) \quad [11]$$

em que A é uma constante que deve ser determinada experimentalmente e E_0 é o valor teórico do módulo de Young para a corpos cerâmicos.

Usando a equação acima, determinou-se um valor de $A = 4$ e de $E_0 = 59$ GPa (a curva a tracejado na figura 19 corresponde a este cálculo). O valor encontrado para E_0 é relativamente próximo do referido para o vidro comum, $E \approx 69$ GPa [12].

3.2.6 Análise microestrutural

Durante a cozedura a microestrutura vai sofrendo alterações (quantidade e composição da fase líquida, formação de novas fases cristalinas etc.). Estas alterações são representadas nas figuras seguintes.

A figura 20 representa a microestrutura da amostra cozida a 1140 °C durante 8 horas e a percentagem de cada uma das fases formadas nessas condições. Nesta microestrutura é visível a presença de mulite primária (MP), e ainda de grãos de quartzo (Q). A fase vítrea que aparece na quantificação foi removida por ataque químico.

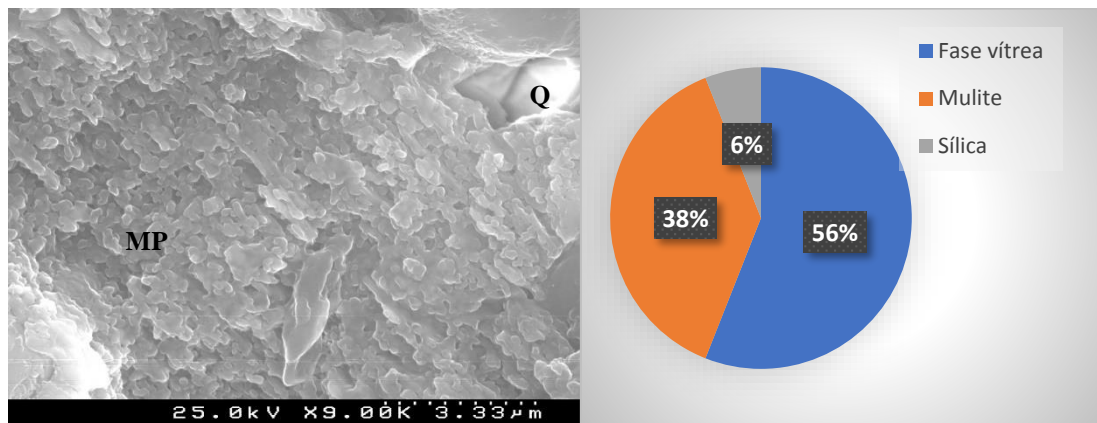


Figura 20 - Microestrutura do material cozido a 1140 °C e quantificação das fases presentes.

Com o aumento de temperatura a mulite primária vai dar origem às agulhas de mulite secundária. A figura 21 representa a microestrutura da amostra cozida a 1170 °C, (o ataque químico feito deixou bem evidente a presença de agulhas de mulite secundária), e a percentagem de cada uma das fases formadas nessas condições. Nesta microestrutura é visível a presença de mulite secundária (Ms), e ainda grãos de quartzo (Q).

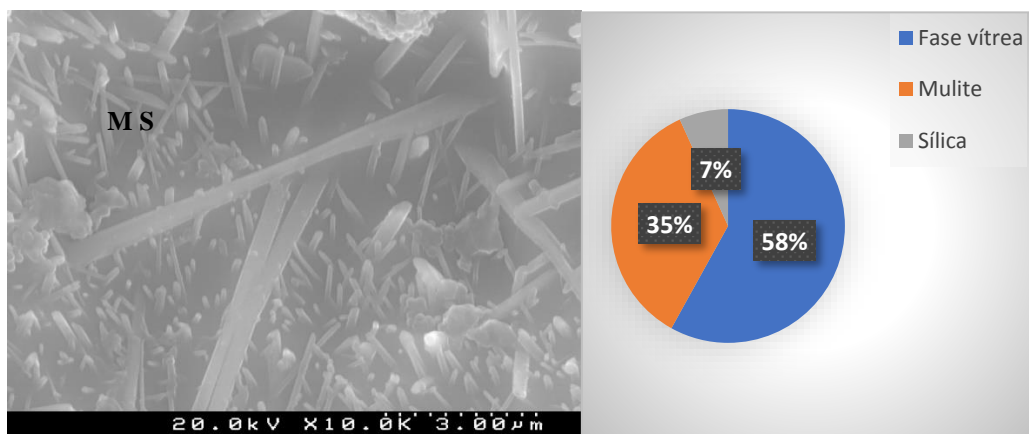


Figura 21 - Microestrutura do material cozido a 1170 °C e quantificação das fases presentes

Continuando a aumentar a temperatura para 1200 °C e um tempo de patamar de 8 horas, obteve-se a microestrutura apresentada na figura 22. As fases presentes são as anteriormente apresentadas, diferindo apenas as respectivas quantidades relativas.

Relativamente à quantidade de mulite formada fica-se com a ideia que sofreu um decréscimo, mas na realidade o que diminui não é propriamente a quantidade (%) mas sim a quantidade de agulhas formadas, agora elas apresentam uma forma mais alongada resultante da união das agulhas da mulite primária.

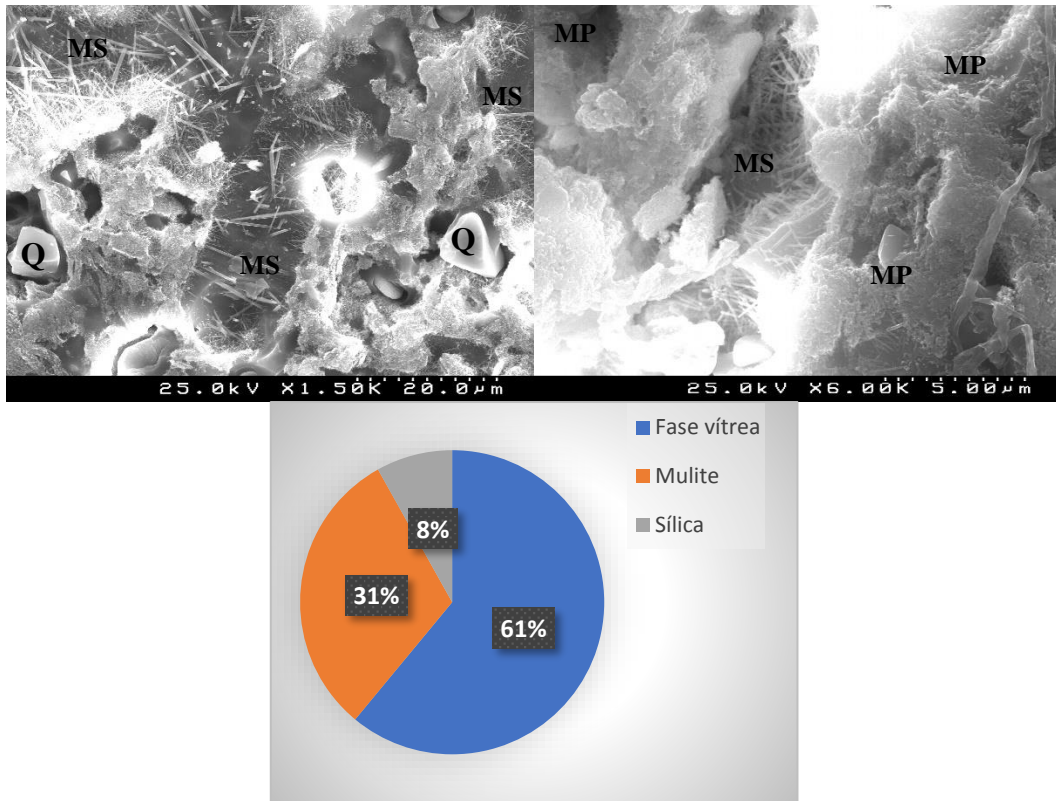
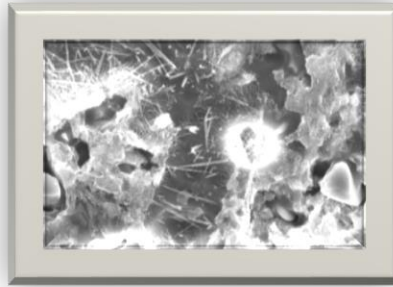
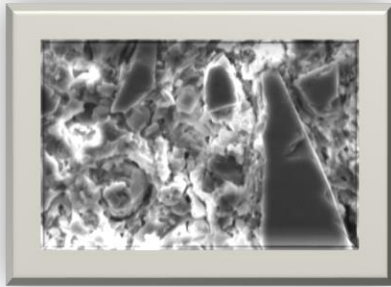


Figura 22 - Microestrutura do material cozido a 1200 °C e quantificação das fases presentes.

Capítulo IV – Discussão de resultados



“A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada.”

Albert Einstein

4 Discussão de resultados

Neste capítulo são discutidos os resultados apresentados no capítulo anterior. Como objetivo este trabalho pretende-se separar a contribuição de determinadas variáveis microestruturais na resistência mecânica de louça de grés utilitária. Os resultados apresentados no capítulo anterior mostram evidências muito interessantes. Durante a cozedura de materiais cerâmicos são desenvolvidas determinadas características favoráveis ao seu comportamento mecânico.

As análises térmicas ao pó permitiram-nos criar uma curva de cozedura que fosse adequada ao nosso material e que tentasse reproduzir as condições utilizadas na empresa. Foi então elaborada a curva de cozedura utilizada durante o trabalho prático (figura 4) em que apenas se variou a temperatura máxima e o tempo de permanência. O aquecimento foi feito com uma rampa inicial de aquecimento de 10 °C/min, à qual se seguiu outra mais lenta, com uma velocidade (1 °C/min), com o objetivo de deixar que o sistema tivesse tempo para atingir o equilíbrio.

A cozedura é mais facilmente seguida se acompanhada pela leitura de um diagrama de fases. Nas figuras 9 e 10 vê-se que as únicas fases cristalinas presentes durante a cozedura são mulite e quartzo. Com esta informação e com base na composição química do pó atomizado (tabela 1), recorreu-se ao diagrama ternário $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$, usando-se a composição restrita SiO_2 (70,8%), Al_2O_3 (23,4%) e K_2O (5,8%), percentagens ponderais, em que em " K_2O " se encontram todos os óxidos restantes. A figura 23 mostra o ternário com esta composição marcada (estrela a azul). Na figura 6 (DRX do pó atomizado cru) registou-se a presença de albite (feldspato sódico), o que deveria indicar a utilização do ternário com Na_2O . A primeira fase líquida formada nesse ternário é a 1050 °C, um pouco acima valor encontrado na curva dilatométrica (figura7), pelo que se optou pelo ternário com K_2O .

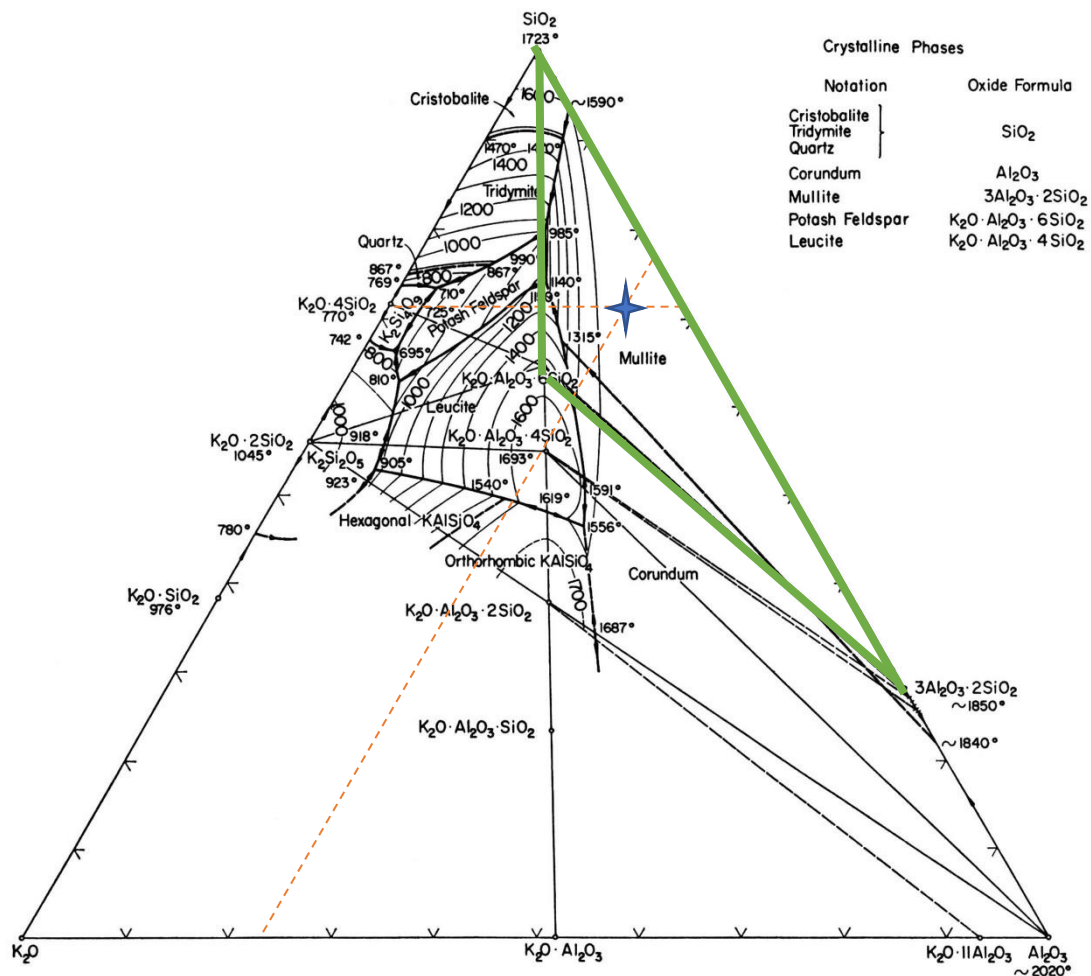


Figura 23 - Diagrama de fases SiO₂ - Al₂O₃ - K₂O [13]; a composição usada encontra-se assinalada com uma cruz azul, ✦. O triângulo a verde é o triângulo de compatibilidade do sistema em estudo.

Para facilitar a interpretação do diagrama é apresentada a figura 24, em que apenas se mostra o triângulo de compatibilidade acima referido.

Em equilíbrio termodinâmico, a primeira fase líquida da composição usada aparece a 985 °C como é visível no diagrama (figura 24), (ponto eutético), determinando-se uma quantidade de fase líquida de cerca de 49% das fases presentes no sistema. A quantidade de líquido aumenta até 59% quando se atinge 1100 °C, valor que se mantém praticamente inalterado até 1200 °C, temperatura a que a fase líquida pode atingir 61% das fases presentes. A 1300 °C a única fase sólida presente no sistema será a mulite.

A fase líquida formada por volta de 985 °C poderá ser a principal razão da retração ocorrida a partir dessa temperatura, referido anteriormente com o recurso à curva dilatométrica

(figura 7). Dado que o sistema não está em equilíbrio, existe ainda a necessidade de energia para a formação da mulite e da própria fase líquida. Assim o efeito da fase líquida na síntese torna-se evidente apenas a partir de 1100 °C, como é visível no gráfico representado na figura 7.

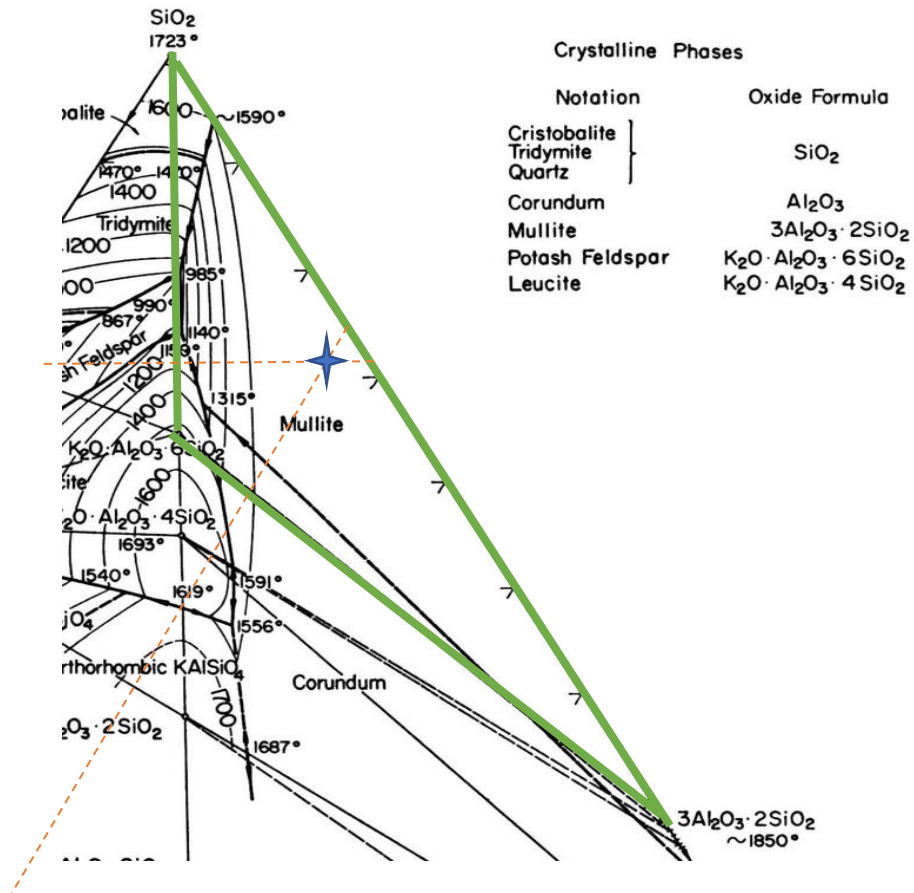


Figura 24 - Diagrama de fases-triângulo da figura 22 mostrando-se só o triângulo de compatibilidade mulite - feldspato potássico – sílica, $3Al_2O_3 \cdot SiO_2 - K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 - SiO_2$ (a verde).

Se é formada uma maior quantidade de fase líquida, a densidade aparente do material decresce visto a densidade da fase formada (vítrea, que tem uma densidade que pode variar entre 2,20 a 2,47 g.cm⁻³ [12], dependendo da sua composição) ser menor do que a cristalina (a mulite tem uma densidade de 3,05 g.cm⁻³[14] e o quartzo 2,62 g.cm⁻³). Isto é o esperado se aumentamos a temperatura de cozedura ou se aumentamos o tempo de patamar. Na figura 25 está representada a densidade aparente em função da quantidade

de fase vítrea para amostras com diferentes tratamentos térmicos, observando-se precisamente a relação mencionada acima entre a densidade aparente das amostras e a quantidade de fase vítrea nelas presente.

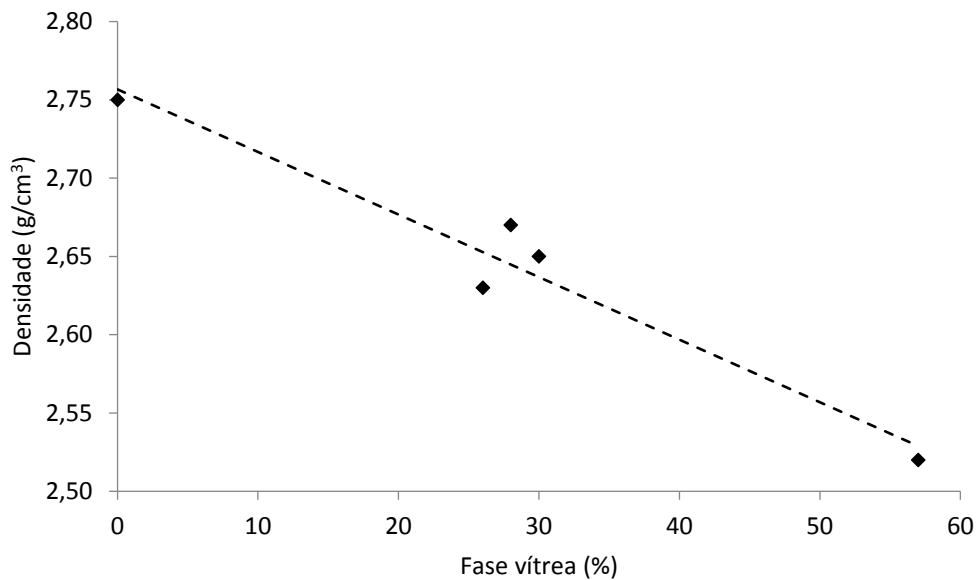


Figura 25 - Variação da densidade aparente com a quantidade de fase vítrea formada para amostras com diferentes tratamentos térmicos.

A linearidade observada no gráfico da figura 25, deve ser analisada com algum cuidado dado que a composição química da fase líquida sofre alterações com o aumento da temperatura, o que é observado quando se analisa o diagrama de fases anteriormente apresentado (figura 24). Esta alteração de composição pode ser acompanhada de uma alteração da densidade da fase vítrea quando ocorre o arrefecimento das amostras. Não deixando de ter em mente estas limitações, é interessante poder ter um valor de referência para a densidade da fase vítrea. Usando os parâmetros da reta apresentada na figura 25, pode obter-se esse valor por extrapolação (para 100% de fase vítrea), dando cerca de $2,35 \text{ g/cm}^3$, figura 26, que está dentro do intervalo acima apontado para a densidade da fase vítrea.

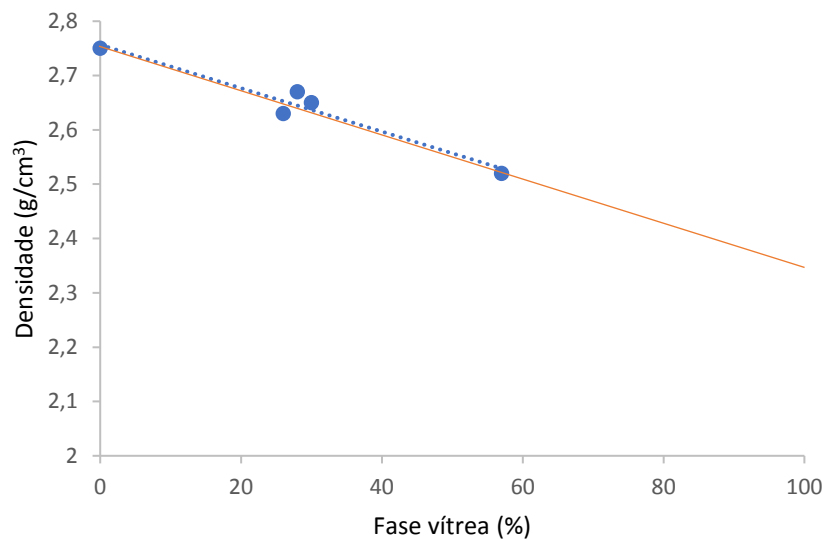


Figura 26 - Variação da densidade com a quantidade de fase vítrea formada para amostras com diferentes tratamentos térmicos. Determinação por extrapolação do valor da densidade quando temos 100% de fase vítrea.

Pode, assim, tomar-se como razoável este valor para a densidade da fase vítrea. Da mesma forma, para a densidade do material sem fase vítrea, $2,75 \text{ g/cm}^3$, admitindo só a presença de mulite e quartzo, obtém-se uma proporção de mulite para quartzo de 7:3. Este resultado indica que as quantidades relativas calculadas de mulite e quartzo das figuras 20-22 são razoáveis, todas com um valor aproximado de 8:2.

A microestrutura desenvolvida durante a cozedura é caracterizada por uma matriz vítrea que envolve as fases cristalinas (mulite e grãos de quartzo) e ainda poros. A resistência mecânica dos materiais será também um reflexo destes parâmetros microestruturais.

O quartzo, por exemplo, interfere nas propriedades mecânicas do cerâmico de uma forma que depende do tamanho dos seus cristais. Quando os grãos têm tamanhos superiores a $30 \mu\text{m}$, a diferença nos coeficientes de expansão térmica (coeficiente de expansão linear quartzo ($\alpha \approx 26 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) e da fase vítrea ($\alpha \approx 8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [15] no intervalo de temperatura entre 20 e $750 \text{ }^\circ\text{C}$) pode ser suficiente para se desenvolver tensões, e conseqüentemente uma diminuição da resistência mecânica do material [15].

A microestrutura apresentada na figura 27 revela a presença de cristais de quartzo de grandes dimensões, no entanto neste trabalho não se verificou evidências destes terem influência nos valores da resistência mecânica.

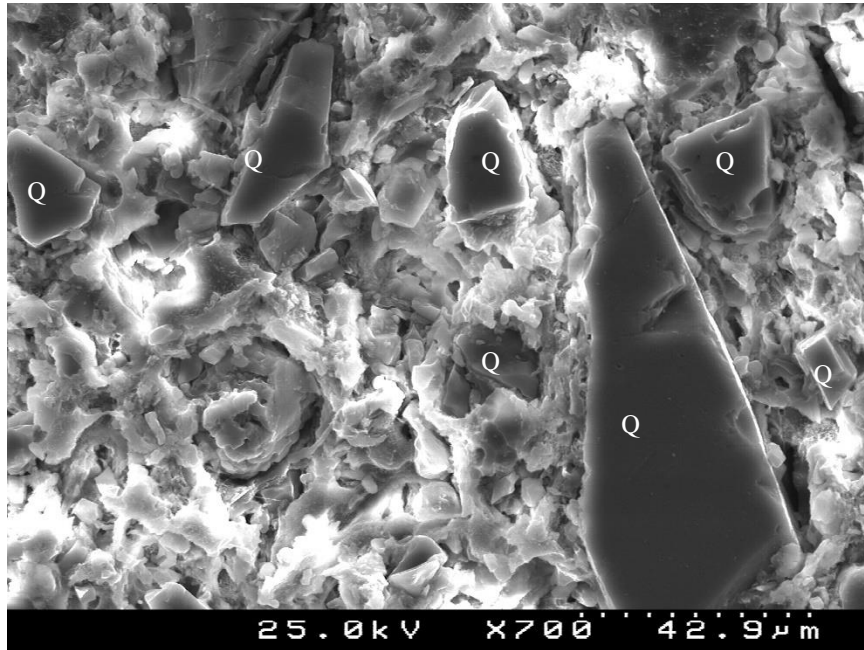


Figura 27 - Microestrutura de uma amostra cozida a 1170 °C. É evidente a presença de grãos de quartzo de tamanho grande e outros de tamanho mais reduzido.

Em contrapartida, quando na microestrutura são identificados grãos de dimensões mais reduzidas (entre 10 a 30 μm), as tensões geradas pelas diferenças na expansão térmica não são tão elevadas como no caso anterior e não provocam o destacamento dos grãos de quartzo da matriz, mas são suficientes para provocarem tensões circundantes ao grão. A propagação de fissuras catastróficas nestes casos é dificultada pelo arredondamento da ponta das fissuras ao encontrarem estas zonas em torno dos grãos de quartzo, pelo que a resistência mecânica destes materiais é mais elevada do que no caso anterior [15].

Na microestrutura apresentada na figura 27 é visível a presença de cristais de quartzo de dimensões reduzidas, no entanto neste trabalho não é evidente o relacionamento da presença de grão pequenos com o aumento da resistência mecânica.

Quando vamos avançando na temperatura a formação de novas fases cristalinas, caso da mulite, também se verifica alteração no comportamento mecânico dos material. As mi-

croestruturas apresentadas nas figuras 20, 21 e 22 revelam a evolução na formação da mulite. Esta fase cristalina pode ter efeitos benéficos, no caso das agulhas de mulite secundária formarem uma rede resultante do seu entrelaçamento fortalecendo assim a estrutura, mas também pode ter um efeito contrário. Quando as agulhas de mulite crescem muito, este crescimento resulta na junção de agulhas mais pequenas, a rede fica mais fragilizada, prejudicando o comportamento mecânico do material [15].

A porosidade é outra característica do material que também influencia o comportamento mecânico dos materiais cerâmicos. É espantoso que a resistência mecânica de um material aumente com a diminuição da porosidade, mas no nosso trabalho pôde observar-se também um aumento da resistência mecânica do material sem que a porosidade variasse.

O gráfico da figura 17 representa essa variação. Para valores de porosidade elevados, entre 30 e 35 %, que corresponde ao intervalo de temperaturas de cozedura de 700 para 1100 °C, estão referenciados cinco pontos em que o aumento da resistência mecânica não depende da porosidade. Neste intervalo de temperaturas ainda não é visível o efeito da formação de fase vítrea. A partir do ponto em que a resistência toma um valor próximo de 36 MPa, este parâmetro começa a depender da porosidade. Ainda não temos uma explicação para o aumento significativo da resistência mecânica dos cerâmicos (de 5 a 36 MPa) neste intervalo de temperaturas (de 700 a 1100 °C) em que o valor da porosidade praticamente não varia. É só a cerca de 1000 °C (figura 11) que se inicia a formação de fase líquida. São provavelmente os mecanismos de sinterização, quando há formação dos colos que promovem uma união entre as partículas, os responsáveis pelo aumento na resistência mecânica do material. Esta possibilidade não foi, todavia, comprovada pelo trabalho desenvolvido neste projeto.

Com o aumento de temperatura há formação de nova fase com características diferentes, a mulite, com uma resistência mecânica, ≈ 170 MPa[16], bem superior à resistência mecânica da fase vítrea, ≈ 40 MPa[17]. Se por um lado é de esperar que a resistência mecânica aumente devido à presença da mulite, um aumento da temperatura provoca também um aumento da fase vítrea (figura 11), contrariando desta forma aquele aumento. A fase lí-

quida formada promove a densificação do material e, com isso, a resistência mecânica aumenta. Como a quantidade de mulite diminui à medida que aumenta a temperatura de cozedura (veja-se o diagrama ternário, figura 24), a resistência mecânica do sistema deve aproximar-se à da resistência mecânica da fase vítrea. A variação do módulo de Young com a porosidade, figura 19, permite perceber que o valor deste módulo para o material sem porosidade, 59 GPa, é mais próximo do módulo de Young de um vidro comum, 70 GPa[17], do que da mulite, 150 GPa[16], que é a fase cristalina maioritária (correspondendo a cerca de 70% das fases cristalinas). Os dois resultados a que se chegou, sobre o módulo de Young do sistema sem porosidade ser próximo do dum vidro e sobre a resistência mecânica do material, também sem porosidade, ser próxima da dum vidro, indicam claramente que a resistência mecânica do material se encaminha para a da fase vítrea com o decorrer da cozedura, fase esta maioritária no sistema. Parece, portanto, pouco relevante o efeito do quartzo no desempenho mecânico do material, assim como o da mulite.

Foi também interessante notar que a resistência mecânica do material aumenta bastante num intervalo de temperaturas (700 a 1000 °C) em que não há variação de porosidade no material. Neste intervalo de temperatura, quando ainda não há fase líquida formada (pelo menos detetada como fase vítrea por DRX), nenhum destes parâmetros (porosidade e fase vítrea) influencia a resistência mecânica. Só a partir de 1100 °C parece o sistema «reagir» a estes dois parâmetros e é assinalável que a curva de resistência mecânica com a temperatura (figura 16) tenha um comportamento semelhante ao da quantidade de fase vítrea com a temperatura (figura 11) e que o mesmo, de forma inversa, aconteça em relação ao da porosidade com a temperatura (figura 13). Todos estes resultados parecem significar que o efeito da porosidade na resistência mecânica é menos importante do que à partida seria de esperar. Esta conclusão, contudo, necessita de mais evidência experimental do que a desenvolvida neste trabalho.

Capítulo V – Conclusões

“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano.”

Isaac Newton

5 Conclusões

Neste trabalho pretendia-se compreender o efeito dos parâmetros microestruturais nas propriedades mecânicas de materiais fabricados em grés. Utilizou-se uma pasta de grés fornecida pela empresa Ria Stone, que produz louça de mesa neste material, por monocozedura. Os efeitos microestruturais procurados foram obtidos através duma curva de cozedura que melhor reproduz a cozedura industrial.

O colapso da estrutura dos minerais argilosos a cerca de 500 °C é acompanhado por um aumento não muito significativo da porosidade do material, que passa de cerca de 30% para 35%. Este valor de porosidade mantém-se praticamente até 1100 °C, temperatura à qual começam os processos de sinterização em fase líquida. No intervalo de temperatura de 700 a 1000 °C não há variação de porosidade nem há fase vítrea no material, mas verifica-se um aumento assinalável da resistência mecânica, de 5 para 15 MPa. É provável que este aumento esteja relacionado com a formação dos colos entre grãos, que fortalecem a estrutura do material, mas não há evidência experimental suficiente neste trabalho que suportem esta interpretação.

Os ensaios a diversas temperaturas e tempos de cozedura acima de 1100 °C permitiram obter-se microestruturas com diversas porosidades e diversas quantidades relativas das fases presentes, mulite, quartzo e vidro. A quantidade de quartzo é sempre bastante menor do que a de mulite, sendo a relação mulite:quartzo de aproximadamente 4:1. Verificou-se a presença de grãos de quartzo grandes (superiores a 30 μm) e a presença de cristais da designada mulite primária e da secundária. A densidade da fase vítrea foi estimada em 2,35 g/cm^3 . Os resultados da resistência mecânica em função da porosidade permitiram extrapolar o valor de 60 MPa para a resistência mecânica do material sem poros. As medidas do módulo de Young do material em função da porosidade permitiram também extrapolar o valor de 59 GPa para o módulo de Young do material sem poros. Estes dois resultados são próximos dos esperados para um vidro comum, o que levou à conclusão de que a resistência mecânica do grés está diretamente relacionada com a fase vítrea formada, a fase maioritária (pode atingir cerca de 60% a 1200 °C). A presença das fases cristalinas, quartzo e

mulite, parece não ser determinante para a resistência mecânica do grés. Conclusão semelhante pode ser inferida para a porosidade, mas não há suporte experimental suficiente que fundamente essa hipótese.

Bibliografia

- [1] C. Gomes, ““ Argilas : O Que São e para que servem ., ”” *Fundação Clouste Gulbenkian*, 1988.
- [2] P. C. A. Nunes, “Estrutura+cristalina+da+caolinita+:+Al₂(Si₂O₅)(OH)₄ @ slideplayer.com.br.” .
- [3] A. S. da C. Ferreira, “Formulação de um grés porcelânico super branco e translúcido,” 2014.
- [4] S. R. Bragança e C. P. Bergmann, “Microestrutura e propriedades de porcelanas,” *Cerâmica*, vol. 50, pp. 291–299, 2004.
- [5] J. Martín-Márquez, J. M. Rincón, e M. Romero, “Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 15, pp. 3063–3069, 2010.
- [6] L. Mtyasovszky-Zsolnay, “Mechanical strength of Porcelain,” *Am. Ceram. Society*, 1957.
- [7] D. Schuller, E. C. Bianchi, e P. R. Aguiar, “Influência de defeitos e diferentes processos de fabricação nas propriedades mecânicas finais de cerâmicas,” *V Congr. Bras. ro Eng. Fabr.*, vol. 54, pp. 435–442, 2008.
- [8] J. W. Breneman, R. C.; Halloran, “Effect cristobalite on the strength of sintered fused silica above and below the cristobalite transformation,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. vol.98, pp. 1611–1617, 2015.
- [9] M. Romero e J. M. Pérez, “Relation between the microstructure and technological properties of porcelain stoneware . A review,” *Mater. construcción*, vol. 65, no. October, pp. 1–19, 2015.
- [10] F. P. Knudsen, “Effect of porosity on Young’s modulus of alumina,” *Am. Ceram. Society*, vol. vol.45, 1962.
- [11] R. S. Piatasik e D. P. H. Hansselman, “Effect of Open and Closed Pores on Young’s Modulus of Polycrystalline Ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 47, 1963.
- [12] N. C. Heck, “4-3 Módulo de elasticidade ou de Young Uma mola de comprimento,” pp. 14–15.
- [13] G. Lecomte, B. Pateyron, e P. Blanchart, “Experimental study and simulation of a vertical section mullite-ternary eutectic (985 8 C) in the SiO₂ – Al₂O₃ – K₂O system,” vol. 39, pp. 1469–1478, 2004.
- [14] “Mullite Mineral Data.” [Online]. Available: <http://webmineral.com/data/Mullite.shtml#.W-6UDzj7TIU>. [Accessed: 16-Aug-2018].

- [15] U. Federal e S. Ufrgs, “Aspectos teóricos e práticos sobre a resistência mecânica de porcelanas (Theoretical and practical aspects on the mechanical strength of porcelains),” vol. 50, pp. 145–155, 2004.
- [16] “Mullite | Mullite Grinding | Ceramic Mullite | Mullite Properties.” [Online]. Available: http://www.ferroc ceramic.com/mullite_table.htm?fbclid=IwAR3sGFLytdAqUOzRQWvin2o2DmUw1wVI1ut7eKypLdqtpK3XVqzMewDphmk. [Accessed: 20-Sep-2018].
- [17] “Propriedades físicas e mecânicas do vidro | Setor Vidreiro.” [Online]. <http://www.setorvidreiro.com.br/194/propriedades+fisicas+e+mecanicas+do+vidro>. [Accessed: 20-setembro-2018].