

**ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE PORCELANA TRADICIONAL**

**BRUNO CARLOS ALVES PINHEIRO**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE  
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
ABRIL - 2005**

# **ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE PORCELANA TRADICIONAL**

**BRUNO CARLOS ALVES PINHEIRO**

"Tese apresentada ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências necessárias para a obtenção do título de Mestre (MSc) em Engenharia e Ciência dos Materiais” .

**Orientador: Prof. Angelus Giuseppe Pereira da Silva**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ**

**ABRIL – 2005**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

**17/2005**

Pinheiro, Bruno Carlos Alves

Análise microestrutural de porcelana tradicional / Bruno Carlos Alves  
Pinheiro. – Campos dos Goytacazes, 2005.

viii, 115f. : il.

Orientador: Angelus Giuseppe Pereira da Silva

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) --  
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de  
Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos  
dos Goytacazes, 2005.

Área de concentração: Materiais e Meio Ambiente

Bibliografia: f. 108-115

1. Porcelana 2. Microestrutura 3. Resistência mecânica 4.  
Sinterização I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy  
Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais  
Avançados II. Título

CDD 620.146

***Dedico este trabalho aos meus pais, Mário Pinheiro e Gessy Alves Pinheiro pelo amor dedicado à mim e à toda a minha família pelo grande incentivo e apoio.***

## **AGRADECIMENTOS**

À DEUS por ser meu alicerce, guiando-me e iluminando-me para a concretização deste trabalho.

Ao Professor e orientador deste trabalho Angelus Giuseppe Pereira da Silva pela seriedade, paciência, amizade, compreensão, apoio e incentivo durante a realização deste trabalho. Jamais irei esquecer de todos os momentos de aprendizagem e convívio.

Ao Professor José Nilson França de Holanda pelo apoio e incentivo durante a realização deste trabalho.

Ao Professor Marcelo Figueira pela ajuda, incentivo e amizade durante a realização deste trabalho.

Ao técnico metalográfico Ronaldo Quintanilha pelo auxílio prestado na realização de alguns experimentos e por todo o apoio e amizade.

Ao técnico Igo Charli Quintanilha Gomes pela ajuda prestada em alguns experimentos e pela amizade.

Ao técnico Milton Pereira Soares Júnior LECIV-UENF pela realização dos ensaios de granulometria e plasticidade.

Aos demais professores do LAMAV pela grande contribuição em minha formação.

Às amigas Amanda Camerini, Selma Venâncio e Sarah Rabelo pela amizade e incentivo.

Aos amigos Sidnei Souza, César, Cláudio, Luciano e Josemar pelo apoio, amizade e incentivo nas horas difíceis.

À Karine de Oliveira Godinho, pela confiança, incentivo amizade, enfim, sem seu apoio seria quase impossível a realização desta caminhada.

Aos demais colegas de Pós-Graduação da UENF pela amizade.

Aos irmãos José Márcio e Mário Sílvio pela ajuda e incentivos constantes.

Às cunhadas Rita e Tatiana pela amizade e incentivo.

À todos familiares.

À todos aqueles que de alguma forma contribuíram direta e indiretamente para realização deste trabalho.

Resumo da dissertação apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais.

## **ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE PORCELANA TRADICIONAL.**

**Bruno Carlos Alves Pinheiro**

07 de abril de 2005

**Orientador: Prof. Angelus Giuseppe Pereira da Silva.**

Neste trabalho foi analisada a microestrutura de uma porcelana tradicional queimada em 1200°, 1340° e 1400°C, relacionando-se a microestrutura à resistência à flexão. Analisou-se aspectos como granulometria das partículas de preenchimento, dispersão dos componentes do sistema triaxial, temperatura de queima, morfologia de fases, determinando-se a presença de quartzo, fase vítrea, poros, bolhas de gás, trincas, mulita primária e mulita secundária.

Vários experimentos foram feitos e investigados, por uma série de ensaios de caracterização, tais como: difração de raios-X, análise microestrutural (MEV), granulometria (peneiramento/sedimentação) e propriedades plásticas.

Os resultados então obtidos ditam que a resistência mecânica é resultado principalmente da porosidade. A máxima resistência à flexão foi obtida para uma composição de porcelana tradicional contendo partículas de quartzo de tamanho aproximadamente 45µm. Foi constatado que a resistência à flexão para as massas estudadas (M1, M2 e M3) aumenta com o aumento da densidade dos corpos de porcelana e com a temperatura de queima, alcançando os valores máximos em 1340°C, e depois do qual diminuem com o aumento da temperatura devido ao inchamento dos poros.

Thesis abstract presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining the Master degree in Materials Science and Engineering.

## **MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF TRADITIONAL PORCELAIN**

**Bruno Carlos Alves Pinheiro**

April 7, 2005.

**Advisor: Prof. Angelus Giuseppe Pereira da Silva**

The microstructure of a traditional porcelain sintered at 1200°, 1340° and 1400°C was analysed, relating microstructure to bending strength. Particle distribution of the filler phase, dispersion of the raw materials, presence e distribution of phases in the sintered structure were considered. The bending strength is mainly determined by porosity. It reached a maximum at 1340°C, as the structure densified due to the action of a large amount of a liquid phase, but decreased at higher temperatures due to the expansion of the pores caused by entrapped gases. Cracks formed in the glassy phase around the quartz grains also contribute to weaken the structure and depends on the quartz particle size. The formation and growth of secondary mulite is dependent on a solution-precipitation mechanism of primary mulite in the glassy phase.

## ÍNDICE GERAL

Índice de Tabelas	IV
Índice de Figuras	V
CAPÍTULO 1 - Introdução	1
CAPÍTULO 2 - Fundamentação Teórica	3
2.1 - Porcelana	3
2.2 - Matérias-Primas para a Fabricação de Porcelana	3
2.2.1 - Matérias-Primas Plásticas	4
2.2.2 - Matérias-Primas Não-Plásticas	6
2.2.3 - Considerações sobre as Matérias-Primas para a Fabricação de Porcelanas	8
2.2.4 - Outras Matérias-Primas para a Fabricação de Porcelanas	8
2.3 - Fabricação de Porcelanas	10
2.3.1 - Preparação das Matérias-Primas	10
2.3.2 - Preparação das Massas Cerâmicas	11
2.3.3 - Conformação por Prensagem	11
2.3.4 - Secagem	13
2.3.5 - Esmaltação (aplicação do vidrado)	13
2.3.6 - Sinterização (queima)	14
2.4 - Desenvolvimento da Microestrutura Durante a Sinterização de Porcelanas	14
2.4.1 - Fundamentos da Sinterização	14
2.4.2 - Sinterização em Fase Líquida	15
2.4.3 - Sinterização e Microestrutura de Porcelanas do Sistema Caulim-Quartzo-Feldspato	15
2.5 - Propriedades Mecânicas de Porcelanas	24
CAPÍTULO 3 - Materiais e Métodos	32
3.1 - Matérias-Primas	33
3.2 - Preparação das Matérias-Primas	33
3.3 - Caracterização das Matérias-Primas	34
3.3.1 - Caracterização Mineralógica	34
3.3.2 - Caracterização Química	34
3.3.3 - Caracterização Física	34
3.4 - Formulação e Preparação das Massas Cerâmicas	35

3.4.1 - Formulação das Massas Cerâmicas	35
3.4.2 - Preparação das Massas Cerâmicas	36
3.5 - Caracterização das Massas Cerâmicas	37
3.6 - Preparação dos Corpos Cerâmicos	37
3.7 - Secagem dos Corpos Cerâmicos	38
3.8 - Sinterização dos Corpos Queimados Prensados	38
3.9 - Caracterização dos Corpos Queimados	39
3.9.1 - Retração Linear de Queima	39
3.9.2 - Massa Específica Aparente (MEA)	39
3.9.3 - Porosidade Aparente	39
3.9.4 - Absorção de Água	40
3.9.5 - Tensão de Ruptura à Flexão	40
3.9.6 - Análise Estrutural e Microestrutural	41
CAPÍTULO 4- Resultados e Discussão	43
4.1 - Caracterização das Matérias-Primas	43
4.1.1 - Caracterização Química	43
4.1.2 - Caracterização Mineralógica	44
4.1.3 - Caracterização Física	47
4.2 - Formulação das Massas Cerâmicas	51
4.3 - Caracterização das Massas Cerâmicas Preparadas	56
4.4 - Caracterização dos Corpos Cerâmicos Preparados	59
4.5 - Mudanças de Fases Durante a Queima e Microestrutura Final	59
de Porcelana Tradicional	
4.5.1- Mudanças de Fases Durante a Queima das Matérias-Primas	60
Individuais	
4.5.2 - Estrutura das Matérias-Primas Individuais	63
4.5.3 - Mudanças de Fases Durante a Queima de Porcelana	68
Tradicional	
4.5.4 - Microestrutura Final de Porcelana Tradicional	70
4.6 - Propriedades Cerâmicas após Queima	79
4.7- Influência do Método de Dispersão dos Componentes do	92
Sistema Triaxial nas Propriedades Cerâmicas após Queima	
4.8- Influência da Granulometria das Partículas de Quartzo na	99
Resistência à Flexão das Peças Finais	

CAPÍTULO 5- Conclusões	106
Referências Bibliográficas	108

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1- Composição Química das Matérias-Primas Utilizadas.	43
Tabela 4.2- Distribuição de Tamanho de Partículas das Matérias-Primas.	47
Tabela 4.3- Limites de Consistência de Atterberg das Massas Cerâmicas.	48
Tabela 4.4- Principais Óxidos para o Sistema $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .	53
Tabela 4.5- Composição Química Estimada da Massa Cerâmica Formulada	55
Tabela 4.6- Massa Específica dos Corpos Cerâmicos após Secagem.	59
Tabela 4.7- Propriedades Cerâmicas dos Corpos de Prova após Queima.	80
Tabela 5.1- Parâmetros Técnicos das Peças Queimadas em $1340^\circ\text{C}$ .	106

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1- Estruturas Básicas da Caulinita.	5
Figura 2.2- Transformações Polimórficas e Mudanças de Volume da Sílica.	7
Figura 2.3- Fluxograma do Processo de Fabricação de Porcelana.	12
Figura 2.4- Partícula de Quartzo Parcialmente Dissolvida em um Corpo de Porcelana.	19
Figura 2.5- Microestrutura de uma Porcelana Triaxial.	20
Figura 2.6- Diagrama Esquemático da Morfologia de Mulita em Porcelana.	22
Figura 3.1- Fluxograma da Metodologia Empregada	32
Figura 4.1- Difratoograma de Raios-X do Caulim Utilizado.	45
Figura 4.2- Difratoograma de Raios-X do Quartzo Utilizado.	46
Figura 4.3-- Difratoograma de Raios-X da Albita Utilizada.	46
Figura 4.4- Morfologia das Partículas de Albita; (a) 1000x e (b) 2000x.	49
Figura 4.5- Morfologia das Partículas de caulim; (a) 1000x e (b) 2000x.	49
Figura 4.6- Morfologia das Partículas de Quartzo como Recebido; (a) 1000x e (b) 2000x.	50
Figura 4.7- Morfologia das Partículas de Quartzo 325 mesh; (a) 1000x e (b) 2000x.	51
Figura 4.8- Morfologia das Partículas de Quartzo sedimentado; (a) 3000x e (b) 5000x.	51
Figura 4.9- Diagrama de Composições para Quartzo-Feldspato-Argila	52
Figura 4.10- Diagrama de Equilíbrio de Fases (Sistema $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ).	55
Figura 4.11- Morfologia dos Aglomerados da Massa M1; (a) 1000x e (b) 2000x.	56
Figura 4.12- Morfologia dos Aglomerados da Massa M2; (a) 1000x e (b) 2000x.	57
Figura 4.13- Morfologia dos Aglomerados da Massa M3; (a) 1000x e (b) 2000x.	57
Figura 4.14- Morfologia dos Aglomerados da Massa M4; (a) 1000x e (b) 2000x.	58
Figura 4.15- Difratoograma de Raios-X da Massa Cerâmica M1.	58
Figura 4.16-- Difratoograma de Raios-X do Caulim Sinterizado em diversas Temperaturas.	60
Figura 4.17- Difratoograma de Raios-X da Albita Sinterizada em diversas Temperaturas.	62
Figura 4.18- Microestrutura do Caulim em 480°C; (a) 1000x e (b) 2000x.	63
Figura 4.19- Microestrutura do Caulim Sinterizado em 600°C (a) 1000x e (b)	63

2000x.	
Figura 4.20- Microestrutura do Caulim Sinterizado em 920°C (a) 1000x e (b) 2000x.	64
Figura 4.21- Microestrutura do Caulim Sinterizado em 1030°C; (a) 1000x e (b) 2000x.	64
Figura 4.22- Microestrutura do Caulim Sinterizado em 1200°C; (a) 1000x e (b) 2000x.	65
Figura 4.23- Microestrutura da Albita Sinterizada em 1100°C; (a) 1000x e (b) 2000x.	65
Figura 4.24- Microestrutura da Albita Sinterizada em 1150°C; (a) 1000x e (b) 2000x.	66
Figura 4.25- Microestrutura da Albita Sinterizada em 1200°C; (a) 500x e (b) 1000x.	67
Figura 4.26- Microestrutura da Albita Sinterizada em 1250°C; (a) 200x e (b) 500x.	67
Figura 4.27- Microestrutura de Albita e Microclina Sinterizadas em 1200°C; (a) 200x e (b) 200x.	68
Figura 4.28- Difratoograma de Raios-X da Massa Cerâmica M1 Sinterizada em 1200° e 1400°C.	69
Figura 4.29- Peças de Porcelana Tradicional após Sinterização.	70
Figura 4.30- Microestrutura da Porcelana Tradicional Sinterizada em 1340°C (200x).	71
Figura 4.31- Microestrutura de Porcelana Tradicional Sinterizada em 1340°C e atacada com HF; (a) 1000x e (b) 3000x.	72
Figura 4.32- Dissolução Parcial de Grãos de Quartzo (3000x).	73
Figura 4.33- Trincas ao Redor de Grãos de Quartzo (3000x).	74
Figura 4.34- Dois Tipos de Mulita Encontrados em Estruturas de Porcelana (10000x).	75
Figura 4.35- Mulita Primária (10000x).	75
Figura 4.36- Mulita Secundária (10000x).	76
Figura 4.37- Absorção de Água das Massas Cerâmicas M1, M2 e M3.	83
Figura 4.38- Porosidade Aparente das Massas Cerâmicas M1, M2 e M3	83
Figura 4.39- Retração Linear de Queima das Massas Cerâmicas M1, M2 e M3.	84
Figura 4.40- Massa Especifica Aparente das Massas Cerâmicas M1, M2 e M3.	84

Figura 4.41- Tensão de Ruptura à Flexão das Massas Cerâmicas M1, M2 e M3.	85
Figura 4.42- Microestrutura da Massa Cerâmica M1 Sinterizada em 1200°C; (a) 500x (b) 1000x.	86
Figura 4.43- Microestrutura da Massa Cerâmica M2 Sinterizada em 1200°C; (a) 500x e (b) 1000x.	86
Figura 4.44- Microestrutura da Massa Cerâmica M3 Sinterizada em 1200°C; (a) 500x e (b) 1000x.	87
Figura 4.45- Microestrutura da Massa cerâmica M1 Sinterizada em 1340°C; (200x).	88
Figura 4.46- Microestrutura da Massa Cerâmica M2 Sinterizada em 1340°C; (a) 200x e (b) 500x.	88
Figura 4.47- Microestrutura da Massa Cerâmica M3 Sinterizada em 1340°C; (a) 200x e (b) 500x.	89
Figura 4.48- Microestrutura da Massa Cerâmica M1 Sinterizada em 1400°C; 200x.	90
Figura 4.49- Microestrutura da Massa Cerâmica M2 Sinterizada em 1400°C; 200x.	91
Figura 4.50- Microestrutura da Massa Cerâmica M3 Sinterizada em 1400°C; 200x.	91
Figura 4.51- Absorção de Água das Massas Cerâmicas M1 e M2	93
Figura 4.52- Porosidade Aparente das Massas Cerâmicas M1e M2	93
Figura 4.53- Retração Linear de Queima das Massas Cerâmicas M1 e M2.	94
Figura 4.54- Massa Específica Aparente das Massas Cerâmicas M1 e M2.	94
Figura 4.55- Tensão de Ruptura à Flexão das Massas Cerâmicas M1 e M2.	95
Figura 4.56- Estrutura da Massa Cerâmica M1 Sinterizada em: (a) 1340°C (10x) e (b) 1400°C (10x).	95
Figura 4.57- Estrutura da Massa Cerâmica M2 Sinterizada em: (a) 1340°C (11x) e (b) 1400°C (10x).	96
Figura 4.58- Regiões Pobres em Líquido da Massa Cerâmica M1 Sinterizada em: (a) 1340°C (200x) e (b) 1400°C (200x).	97
Figura 4.59- Regiões Pobres em Líquido da Massa Cerâmica M2 Sinterizada em: (a) 1340°C (200x) e (b) 1400°C (200x).	97
Figura 4.60- Estrutura da Massa Cerâmica M1 Sinterizada em: 1400°C (10x).	99

Figura 4.61- Estrutura da Massa Cerâmica M2 Sinterizada em: 1400°C (9x).	99
Figura 4.62- Tensão de Ruptura à Flexão das Massas Cerâmicas M1 e M3 Sinterizadas em 1200°, 1340° e 1400°C.	100
Figura 4.63- Tensão de Ruptura à Flexão das Massas Cerâmicas M1, M3 e M4 Sinterizadas em 1340°C.	101
Figura 4.64- Estrutura da Massa Cerâmica M4 Sinterizada em 1340°C: (a) 200x e (b) 500x.	102
Figura 4.65- Estrutura das Massas Cerâmicas M1, M3 e M4 Sinterizadas em 1340°C: (a) M1 2000x, (b) M3 1000x e (c) M4 3000x.	104
Figura 4.66- Estrutura das Massas Cerâmicas M1 e M3 Sinterizadas em 1400°C: (a) M1 10x, (b) M3 10x.	105

## CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

No estudo de materiais torna-se, necessário ou desejável examinar os elementos estruturais e os defeitos que influenciam suas propriedades. Tais exames são importantes para assegurar que as associações entre as propriedades e a estrutura (e os defeitos) sejam compreendidas de forma apropriada, e para prever as propriedades dos materiais, uma vez estabelecidas tais relações (Callister, 2002).

Os elementos estruturais possuem dimensões macroscópicas, isto é, podem ser observadas a olho nu, e dimensões microscópicas, ou seja, os detalhes que devem ser investigados estão contidos no que chamamos de microestrutura.

O termo microestrutura descreve características estruturais encontradas nos materiais poligranulares (policristalinos ou polifásicos). A microestrutura final de um material depende de técnicas iniciais de fabricação, matérias-primas usadas, cinética de mudança de fases, crescimento de grãos e sinterização.

As características da microestrutura que podem ser determinadas são número e identificação de fases presentes, incluindo porosidade, quantidade relativa de cada fase presente, características de cada fase, tais como tamanho, forma e orientação (Kingery, 1976).

Com o avanço de técnicas de análise de microestrutura, especificamente a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a busca do entendimento do desenvolvimento microestrutural ganhou um novo impulso. O uso do microscópio eletrônico de varredura é uma ferramenta útil e extremamente poderosa devido a alta capacidade de resolução de imagens. A utilização do MEV associada à microsonda EDX (Energy Dispersive X-Ray), que permite a análise química elementar pontual, mostra ser um grande recurso na investigação microestrutural.

Este trabalho explora o desenvolvimento microestrutural de uma composição de porcelana tradicional e a relação entre microestrutura e resistência mecânica. A principal justificativa para a realização deste trabalho é:

- A resistência mecânica de porcelanas é dependente do desenvolvimento microestrutural durante o processamento cerâmico. Variáveis como temperatura de sinterização, granulometria das partículas de preenchimento e outras, influenciam fortemente o desenvolvimento microestrutural da porcelana. Desta maneira, é necessário o entendimento da relação entre essas variáveis para

desenvolver produtos de baixo custo e com boas propriedades mecânicas.

A presente Dissertação de Mestrado teve como objetivo principal analisar a microestrutura de uma de porcelana tradicional queimada em diferentes temperaturas, relacionando-se a microestrutura com a resistência mecânica. Foram objetivos específicos deste trabalho:

- Relacionar o efeito da temperatura de queima, sobre a densidade, as fases formadas e sua distribuição espacial;
- Investigar o efeito da granulometria das partículas de quartzo sobre a resistência à flexão das peças queimadas;
- Investigar o efeito de uma boa e de uma má dispersão dos componentes do sistema triaxial na resistência à flexão do produto final;
- Relacionar a densidade alcançada pelas peças a sua resistência à flexão.

## **CAPÍTULO 2- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1- PORCELANA**

Porcelana é definida como um artigo cerâmico vítreo vidrado ou não vidrado usado principalmente para propósitos técnicos (Schneider, 1991). O setor de cerâmica branca apresenta uma classificação baseada no teor de água absorvida pelo corpo cerâmico. Assim, denomina-se porcelana quando a absorção de água é zero (pode-se admitir até 0,5 %). As porcelanas são fabricadas a partir de massas chamadas de triaxiais, pois, são constituídas por argilominerais (argila plástica e/ou caulim), quartzo e feldspato, (por isso cerâmica triaxial) que são queimadas a temperaturas superiores a 1250°C. Os produtos apresentam baixa porosidade (menor que 0.5%), baixa absorção de água, e alto conteúdo de fase vítrea depois de queimados. Compreendem produtos de uso doméstico e de hotelaria (pratos, xícaras, jogos de chá etc.), isoladores elétricos e peças para componentes eletroeletrônicos, artigos decorativos, prótese dentária, revestimentos e outros (Motta et. al., 2001).

No Brasil, o primeiro registro de produção de porcelanas aconteceu com João Manso Pereira em 1793 (Jye, 2000). Atualmente o Brasil já é um dos maiores produtores de cerâmica, dentre elas porcelana doméstica, peças de revestimento e decoração, porcelana de aplicação elétrica e, já alcança o quarto lugar em exportação de pisos e azulejos no mercado mundial, sendo um dos pólos produtores neste campo.

### **2.2- Matérias-Primas para Fabricação de Porcelana**

O termo matérias-primas se refere a todos materiais incorporados ao produto no processo de fabricação. Na elaboração de corpos cerâmicos, também denominados de biscoitos ou suportes, são utilizadas massas cerâmicas que, de acordo com as matérias-primas utilizadas, podem ser classificadas em massas simples (ou naturais), quando se utiliza uma só matéria-prima, e massas cerâmicas compostas (ou artificiais) quando ocorre a mistura de diversas matérias-primas na massa. As massas triaxiais usadas para a fabricação de porcelanas se enquadram como massas compostas (ou artificial) (Motta et al., 2002).

Com respeito ao seu comportamento quando misturadas à água, as matérias-primas cerâmicas se classificam em matérias-primas plásticas (minerais argilosos) e matérias-primas não plásticas (fundentes, carbonatos, talcos, quartzo) (Motta et. al., 1998).

No presente trabalho, as matérias-primas que serão utilizadas na fabricação de porcelanas são: caulim (matéria-prima plástica), feldspato e quartzo (matérias-primas não plásticas).

### **2.2.1- Matérias-Primas Plásticas**

As matérias-primas consideradas plásticas são aquelas que conferem características importantes na fase de conformação das peças cerâmicas, tais como plasticidade (trabalhabilidade) e resistência mecânica a cru, e no processamento térmico (sinterização) como estrutura e cor (Motta et al., 2002). Plasticidade de uma matéria-prima cerâmica é definida como a capacidade desse material de mudar sua forma por ação de uma força externa e de reter posteriormente a nova forma alcançada quando esta força é eliminada (Santos, 1989). Neste sentido o termo “trabalhabilidade” pode ser usado como sinônimo de plasticidade.

Como mencionado anteriormente, a matéria-prima plástica que será utilizada é o caulim. Por esta razão, apenas o caulim será tratado a seguir.

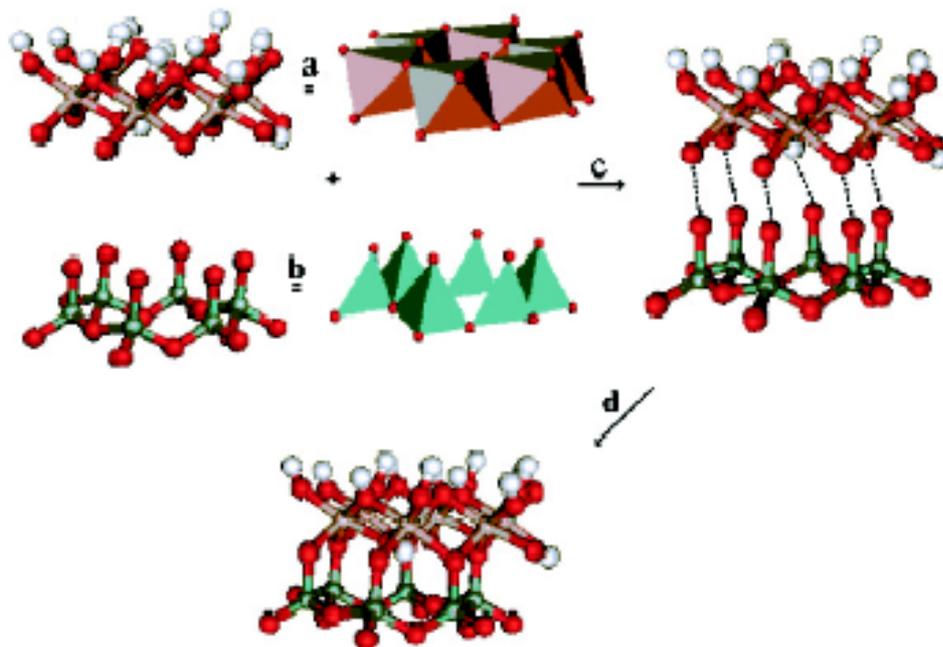
O caulim é uma argila formada por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita, que queima com cores branca ou clara a 1250°C. Tem pouca contaminação de outros minerais, apresentando em geral cor branca ou quase branca, devido ao baixo teor de ferro e sem matéria orgânica (Santos, 1989, Silva, 2001 e Motta et. al., 2004). Pode entrar em adição ou substituição às argilas plásticas, apresentando plasticidade e resistência a seco inferiores a estas argilas, mas o comportamento na queima é semelhante ou superior. É uma matéria-prima importante, sobretudo por tratar-se de um material plástico de queima branca mais abundante que as argilas plásticas (Motta et al., 1998).

Entre as propriedades físicas do caulim, são citadas na literatura principalmente as mencionadas abaixo (Silva, 2001):

- Granulometria: é mais grosseira que as dos demais tipos de argila (menos que 0,2µm);
- Plasticidade: menos plástica que as demais argilas;
- Cristalinidade: apresenta lamelas hexagonais bem cristalizadas;

- Resistência mecânica: baixa em relação às outras argilas;
- Principais aplicações: atualmente são empregados como agente de enchimento (filler) no preparo de papel, como agente de cobertura (coating) para papel “coché”, na composição de pastas cerâmicas, etc.

A unidade estrutural da caulinita consiste de uma folha tetraédrica de silicato e uma folha octaédrica de gibsite (hidróxido de alumínio), não havendo cátions ou moléculas de água entre as camadas estruturais e, sua composição é  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A Figura 2.1 (Gardolinski et. al., 2003) mostra o modelo estrutural básico da caulinita.



**Figura 2.1- Estrutura da gibsite (a), sílica (b), o processo de montagem da estrutura ideal da caulinita (c) e a estrutura final da caulinita (d).**

**(Gardolinski et. al., 2003).**

A caulinita é dioctaédrica, uma vez que os cátions de alumínio ocupam apenas  $2/3$  das posições catiônicas coordenadas na folha octaédrica. Apresenta espaçamento entre suas camadas estruturais consecutivas igual a 7 Å. Um cristal de caulinita apresenta entre 40-50 camadas estruturais. Essas camadas estruturais adjacentes são ligadas por ligações de hidrogênio (pontes de hidrogênio) entre ânions de oxigênio ( $\text{O}^{2-}$ ) e grupos hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) de planos atômicos justapostos. Os

ânions de oxigênio do vértice da folha tetraédrica da caulinita apontam todos na mesma direção (para a folha octaédrica), e situam-se no plano comum com o O e OH desta folha.

A morfologia da caulinita apresenta-se como cristais lamelares de dimensão média entre 0,5 e 1µm, geralmente com formas regulares pseudo-hexagonais. Algumas espécies apresentam formas irregulares, bem como diâmetro de seus cristais individuais bem superiores ou inferiores aos valores citados anteriormente. Neste caso, o mencionado acima refere-se à caulinita mal-cristalizada, apresentando deslocamentos ao acaso das camadas paralelamente ao eixo “b” e não apresentam um pequeno pico endotérmico em 950°C antes do pico exotérmico intenso cujo máximo ocorre a 975°C na curva de ATD (Análise Térmica Diferencial), resultando em um perfil menos nítido e placas mais finas (Santos, 1989). Deve-se ressaltar contudo, que esta forma mal cristalizada da caulinita é mais freqüentemente encontrada.

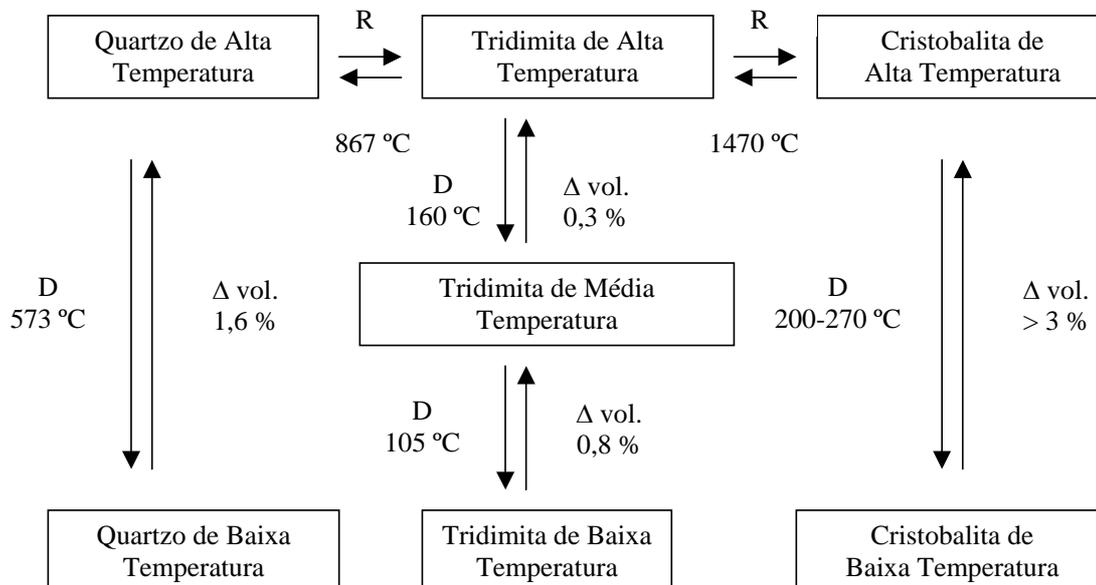
### **2.2.2 Matérias-Primas Não Plásticas**

As matérias-primas não plásticas são aquelas que atuam nas fases de conformação e secagem, diminuindo a retração das peças e favorecendo a secagem, e na fase do processamento térmico, desempenham o papel mais importante, controlando as transformações, deformações e a sinterização. Devido principalmente ao seu papel na fase de queima, os materiais não plásticos são ainda qualificados de inertes, vitrificantes e fundentes (Motta et al., 2002). Dentre as matérias-primas não plásticas destacam-se o quartzo, filitos, fundentes feldspáticos (feldspatos, granito, sienito), talco e carbonatos (calcário e dolomito), sendo que o filito, o talco apresentam também características plásticas. Ênfase maior será dada ao quartzo e feldspato, pois serão as matérias-primas não plásticas utilizadas no presente trabalho.

O quartzo, forma alotrópica da sílica ( $\text{SiO}_2$ ) na temperatura ambiente, é um dos minerais mais puros e abundantes na crosta terrestre.

A estrutura atômica do quartzo é constituída de um retículo tridimensional de tetraedros  $\text{SiO}_4$  ligados numa estrutura compacta, o que está de acordo com sua elevada densidade e, os vazios abertos na sua estrutura são tão pequenos de modo que outros átomos não podem entrar, o que contribui para sua elevada pureza (Norton, 1973). Porém, este material apresenta restrições quanto ao seu uso

industrial (Schneider, 1991). Isto é atribuído às transformações polimórficas apresentadas pela sílica ao longo da faixa de temperatura de processamento dos produtos cerâmicos. Estas transformações alotrópicas podem ser acompanhadas por alterações na estrutura cristalina e conseqüentemente, na massa específica do material. A Figura 2.2 mostra um esquema envolvendo as transformações polimórficas e mudanças de volume da sílica (Richerson, 1992). Como pode ser observado, a sílica apresenta dois tipos de inversões ou transformações polimórficas: um é reversível, onde ocorre leve distorção da estrutura (deslocativas), mas não ocorre quebra de ligações Si-O, e o outro é irreversível, as quais envolvem um maior rearranjo da estrutura (reconstrutivas), com algumas ligações sendo quebradas e outras se formando, originando novas estruturas.



**Figura 2.2-Transformações Polimórficas Deslocativas (D) e Reconstrutivas (R), e Mudanças de Volume da Sílica (Richerson, 1992).**

Entre as diversas aplicações do quartzo, as principais são mencionadas abaixo:

- O quartzo é utilizado em massas de cerâmica branca para controlar a dilatação e ajustar a viscosidade da fase líquida durante a queima.
- Fabricação de isolantes térmicos e de materiais refratários.
- Em composições de vidro e esmaltes (vidrado).

Os feldspatos são aluminossilicatos de potássio (ortoclásio ou microclina), sódio (albita) e cálcio (anortita). A importância destes materiais numa massa

cerâmica está na capacidade de diminuir a temperatura de formação de fase líquida durante a queima, atuando como fundentes, devido à presença de óxidos como:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  em sua composição. Este líquido, formado durante a queima, preenche os poros e forma um esqueleto vítreo, aproximando as outras fases cristalinas (Riella et al., 2002). Os feldspatos são constituídos de um retículo tridimensional formados por tetraedros  $\text{SiO}_4$  com uma estrutura aberta na qual se situam os átomos de metais alcalinos  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  e alcalino terroso  $\text{Ca}^{2+}$  (Borba et. al., 1996).

O feldspato potássico (ortoclásio) e o feldspato sódico (albita) são os fundentes mais utilizados em composições de porcelana (Chartterjee et. al., 2001). O ortoclásio funde de maneira incongruente à  $1150^\circ\text{C}$ , formando leucita ( $\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$ ) e uma fase vítrea rica em sílica. A albita funde de maneira congruente em aproximadamente  $1120^\circ\text{C}$ . Este feldspato fundido possui viscosidade menor que o ortoclásio (Mussolin, 1996 e Borba et. al., 1996). Os feldspatos são usados também na fabricação de vidros, fritas, esmalte (vidrados). Neste trabalho será utilizado o feldspato sódico (albita) como fundente.

### **2.2.3- Considerações sobre as Matérias-Primas Para Fabricação de Porcelanas**

Como mencionado anteriormente, a porcelana deve possuir baixa absorção de água (igual a 0%, pode-se admitir até 0.5%) e baixa porosidade, pois, poros abaixam a resistência mecânica, diminuindo a massa na seção transversal, e são concentradores de tensões, cuja existência reduz a tensão necessária à ruptura (Callister, 2002).

As matérias-primas utilizadas na produção de porcelanas devem conter argilominerais caulinita e os minerais não plásticos como quartzo e feldspato. Neste caso as matérias-primas são constituídas por duas tipologias fundamentais: matérias-primas argilosas (plásticas) e matérias-primas não plásticas (quartzo e feldspato).

Para a obtenção de cor branca são utilizadas matérias-primas de baixo conteúdo de ferro, sendo tal aspecto evidenciado após a etapa da queima.

### **2.2.4- Outras Matérias-Primas Para a Fabricação de Porcelanas**

Além das porcelanas triaxiais do sistema caulim-quartzo-feldspato, deve-se destacar as porcelanas formadas por alumina, feldspato e caulim, chamadas

porcelanas aluminosas, utilizadas na fabricação de isoladores elétricos de alta tensão, devido as suas excelentes propriedades dielétricas e mecânicas superiores às da porcelana do sistema caulim-quartzo-feldspato. A substituição do quartzo por alumina é vantajosa por não apresentar transição de fase durante o resfriamento, não comprometendo a resistência mecânica da peça. Porém a alumina apresenta elevado preço em relação ao quartzo e aumento na temperatura de sinterização. O aumento da temperatura de sinterização deve-se à baixa taxa de dissolução da alumina na fase vítrea, em comparação ao quartzo, gerando aumento nos custos de fabricação da porcelana, tornando-se assim a principal desvantagem de seu uso (Chinellato e Souza, 2000). Assim, a utilização de bauxita em lugar da alumina, tem sido uma alternativa para reduzir os custos de produção (Liebermann e Schulle, 2002).

Yalçin e Sevinç (2000) investigaram o uso de um resíduo de bauxita chamado “red mud” lama ou lodo vermelho em produtos cerâmicos vítreos como porcelana, artigos sanitários e porcelana elétrica. Este resíduo surge como um produto a partir da lixiviação caústica de bauxita para produção de alumina. Pode ser usado como matéria-prima vítrea por que é formado principalmente de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{TiO}_2$ , pois, estes óxidos são importantes constituintes de vários tipos de vidro. Através de resultados práticos deste estudo, os autores concluíram que é possível o uso deste resíduo de bauxita como pigmento e matéria-prima vítrea.

A literatura apresenta trabalhos que utilizam outras matérias-primas para a produção de porcelana. Pil Tai et al., (2002) propuseram a fabricação de uma porcelana utilizando matérias-primas não plásticas tais como feldspato, quartzo e cimento aluminoso sem uso de qualquer ligante e conformada por prensagem. O cimento aluminoso tem como componente principal o aluminato de cálcio e ao ser usado como substituto da argila aumentou a resistência a verde devido a reação de hidratação em atmosfera úmida com o feldspato. O cimento aluminoso junto com o feldspato e quartzo formam um líquido durante a queima, e esta fase líquida cristaliza-se e torna-se anortita ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Os autores observaram elevada resistência à flexão numa composição contendo 30% em peso de feldspato e atribuíram tal fato à origem de poucas trincas como resultado de uma vitrificação apropriada e a tensões residuais causadas pela diferença no coeficiente de expansão térmica entre a fase vítrea e os grãos de quartzo e anortita.

Pil Tai et al., (2002) investigaram as propriedades de uma porcelana fabricada por matérias-primas não plásticas como quartzo, vidro vulcânico, cimento aluminoso e adição de alumina em substituição ao quartzo. O vidro vulcânico juntamente com o quartzo e cimento aluminoso formam um líquido durante a queima. A fase líquida formada cristaliza-se em anortita ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Os autores observaram que a resistência a verde aumentou com o aumento da densidade a verde. Este aumento foi atribuído ao aumento no conteúdo de partículas pequenas de alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Uma alta resistência à flexão foi observada num corpo com adição de 10% em peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e esta alta resistência foi atribuída a fortes tensões residuais induzidas pela diferença no coeficiente de expansão térmica entre a matriz vítrea e os grãos de quartzo, a um efeito adicional de reforçamento induzido pelos grãos de alumina e, também a origem de poucas trincas e elevada densidade devido a uma melhor vitrificação.

Em ambos os trabalhos, concluiu-se que novos corpos de porcelana podem ser produzidos usando somente matérias-primas não plásticas.

### **2.3- Fabricação de Porcelanas**

O processo de fabricação de alguns produtos cerâmicos, tais como porcelanas, pode apresentar variações em função do tipo da peça, da produção e do estágio tecnológico da empresa.

De um modo geral, os processos de fabricação compreendem as etapas de preparação da matéria-prima e da massa, conformação, tratamento térmico e acabamento.

Para ilustrar e descrever o processo de fabricação de porcelanas, será usado o fluxograma mostrado na Figura 2.3, de forma simplificada, adaptado de um processo industrial de fabricação de porcelanas usadas como isoladores elétricos de baixa tensão (Anuário Brasileiro de Cerâmica - ABC, 2003).

#### **2.3.1- Preparação da Matéria-Prima**

Após a mineração, as matérias-primas devem passar por tratamentos preliminares, isto é, beneficiadas. Nestes tratamentos, as matérias-primas são desagregadas ou moídas, classificadas de acordo com a granulometria e muitas vezes também purificadas. Para estes tratamentos preliminares utiliza-se: moinhos de vários tipos como moinhos de impacto, moinhos de martelos e outros, para ajuste

de granulometria (cominuição), peneiras no sentido de classificação granulométrica das partículas e também no sentido de purificação, eliminando impurezas (como quartzo, mica, matéria orgânica grosseira e outras) e também o processo de separação magnética para remover ferro ou minerais de ferro encontrados nas matérias-primas, pois estes interferem na cor do produto final.

### 2.3.2- Preparação das Massas Cerâmicas

Logo que terminadas as operações de beneficiamento ou preparo da matéria-prima, inicia-se a etapa de preparação das massas cerâmicas.

A preparação das massas cerâmicas é considerada uma das etapas mais importantes do processo de fabricação de produtos cerâmicos.

Os diversos tipos de massas são preparados de acordo com a técnica a ser empregada para dar forma às peças. De modo geral, as massas podem ser classificadas em:

- **suspensão**, também chamada barbotina, para obtenção de peças em moldes de gesso ou poliméricos;
- **massas secas ou semi-secas**, na forma granulada, para obtenção de peças por prensagem;
- **massas plásticas**, para obtenção de peças por extrusão, seguida ou não de torneamento ou prensagem.

Primeiramente as matérias-primas plásticas e não plásticas são colocadas em moinho de bolas, onde ocorre a homogeneização das matérias-primas e a preparação de uma suspensão (matérias-primas, água e defloculante).

Em seguida a mistura passa pelo processo de atomização ou “spray drying” que consiste na pulverização da mistura numa câmara onde, sob a ação de uma corrente de ar quente, ocorre rápida evaporação da água. Como resultado as partículas são reagrupadas em pequenas esferas. Spray drying é amplamente usado para a obtenção de pós de ferrita, outras composições de cerâmica elétrica e corpos de porcelana (Reed, 1995).

### 2.3.3- Conformação das Peças

O método de conformação considerado no presente trabalho é o método de conformação por prensagem. Este procedimento de conformação é o mais utilizado



Figura 2.3 – Fluxograma para a Fabricação de Porcelanas.  
(Anuário Brasileiro de Cerâmica – ABC, 2003).

pela indústria cerâmica devido a sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produzir peças de tamanhos e formas variadas, sem contração de secagem e com baixa tolerância dimensional (Amorós, 2000). Segundo Norton (1973), a prensagem a seco é usado na fabricação de pequenos isoladores elétricos, azulejos, telhas e refratários. De acordo com o Anuário Brasileiro de Cerâmica (ABC, 2003), isoladores elétricos podem ser fabricados por prensagem e também por extrusão seguindo-se ou não de torneamento da coluna extrudada.

A prensagem baseia-se na compactação de um pó granulado (massa) contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível, através da aplicação de pressão. Neste método utiliza-se sempre que possível massas granuladas, a fim de se obter melhor escoamento e, conseqüentemente, um preenchimento mais uniforme do molde. Esta operação tem como objetivos obter peças uniformes, de acordo com as dimensões e a geometria pré-estabelecidas, contribuir para a obtenção de uma microestrutura adequada às características finais desejadas, bem como fornecer resistência mecânica suficiente para manuseamento e transporte das peças até o secador (Amorós, 2000).

#### **2.3.4- Secagem**

Após a etapa de conformação, as peças são submetidas ao processo de secagem.

A secagem é uma operação importante na fabricação de muitos produtos cerâmicos. Nesta operação ocorre a eliminação de água livre e o corpo adquire resistência mecânica para a queima, evitando problemas de trincas e contrações diferenciais (Mello et. al., 2002), pois, após a etapa de conformação, as peças continuam a conter água, proveniente da etapa de preparação da massa. Para se evitar tensões e, conseqüentemente, defeitos nas peças como mencionado acima, é necessário eliminar essa água de forma lenta e gradual, pois uma programação de secagem demasiadamente rápida causa retração diferencial de tal ordem que produz trincamento (Norton, 1973). A secagem é feita em secadores intermitentes ou contínuos, a temperaturas variáveis entre 50°C e 150°C.

#### **2.3.5- Esmaltação (Aplicação do Vidrado)**

Terminada a etapa de secagem, os isoladores recebem uma camada fina e contínua de vidro denominado esmalte ou vidrado. O principal objetivo desta

camada é fornecer uma superfície dura, não absorvente e de fácil limpeza, além de contribuir para aspectos estéticos, higiênicos e melhoria de algumas propriedades como mecânica e elétrica. O vidrado é, geralmente, aplicado como uma suspensão em água dos ingredientes empregados em sua composição. Depois de seca forma uma camada sobre a superfície da peça e que, após a queima, adquire aspecto vítreo (Norton, 1973).

### **2.3.6- Sinterização**

O objetivo principal da queima, conhecida também por sinterização é consolidar o formato definido pela operação de conformação (Melchiades et. al., 1996).

As peças são submetidas a temperaturas elevadas em fornos contínuos ou intermitentes que operam em três fases: aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura desejada, patamar durante tempo determinado na temperatura desejada e resfriamento até temperaturas inferiores a 200°C.

Durante esta etapa ocorre a transmissão de calor às peças, criando assim condições para que ocorram transformações físicas e químicas que levam às propriedades finais desejadas, tais como; perda de massa, formação de fase vítrea, desenvolvimento de fases cristalinas e outras. Por fim, as peças são retiradas do forno, inspecionadas, embaladas e remetidas ao consumo.

## **2.4- Desenvolvimento da Microestrutura durante a Sinterização de Porcelanas.**

### **2.4.1-Fundamentos da Sinterização**

A sinterização é um processo natural em que um conjunto de partículas em contato mútuo, sob ação da temperatura, transforma-se em um corpo íntegro e de maior resistência mecânica, podendo tornar-se totalmente denso. A força motora da sinterização provém da redução de área superficial específica do sistema. As mudanças estruturais estão associadas com a formação de novas fases, crescimentos de grãos, fechamento e mudança na distribuição de tamanho de poros, e dependem do mecanismo predominante de transporte de matéria. Neste sentido, o processo é fortemente influenciado pelo tamanho das partículas envolvidas, uma vez que, quanto menor o tamanho das partículas, maior será a força motora da

sinterização, ou seja, a superfície específica de um sistema de partículas (soltas ou aglomeradas) (Gomes, 1995).

De acordo com Gomes (1995), dependendo das fases envolvidas, destacam-se basicamente três tipos de sinterização: sinterização em fase sólida, sinterização por fase líquida e sinterização ativada. Em porcelanas, a sinterização ocorre em fase líquida. Por esta razão, somente a sinterização em fase líquida será tratada a seguir.

#### **2.4.2- Sinterização em Fase Líquida**

Neste tipo de sinterização, há presença de uma fase líquida na estrutura. Este líquido pode ser causado pela fusão de um dos componentes do sistema ou pode ser resultado de uma reação entre, pelo menos, dois dos componentes do sistema. A ocorrência deste líquido tem papel decisivo na determinação dos mecanismos de sinterização e do aspecto final da estrutura sinterizada (Silva e Júnior, 1998).

O líquido formado aproxima as partículas, e estas podem rotacionar, permitindo seu deslizamento e rearranjo para uma configuração mais densa. A sinterização assistida por fase líquida é intensificada quando há alguma solubilidade do sólido no líquido, e uma alta difusividade. Estes requisitos podem aumentar a taxa de transporte de massa e contração do material sinterizado (Reed, 1995).

#### **2.4.3- Sinterização e Microestrutura de Porcelanas do Sistema Caulim-Quartzo-Feldspato**

Neste trabalho serão usadas as seguintes matérias-primas para a fabricação de porcelanas: caulim, feldspato sódico (albita) e quartzo. O caulim serve como fonte de caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) que durante a sinterização irá se decompor e formar cristais de mulita e vidro (Pil Tai et al., 2002).

O feldspato, em composições de porcelanas triaxiais atua como fundente, promovendo a formação de uma fase líquida. Os feldspatos mais usados em porcelana são os feldspatos potássicos ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) ou microclina e os feldspatos sódicos ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) ou albita, como mencionado anteriormente. O feldspato sódico apresenta uma fase líquida de menor viscosidade comparado ao feldspato potássico (Riella et al., 2002).

Chatterjee et al. (2001) investigaram a proporção entre feldspato sódico e feldspato potássico e seus efeitos sobre as propriedades finais de porcelanatos e observaram que a adição de feldspato sódico em substituição ao feldspato potássico

favoreceu a formação de fase líquida, diminuindo a temperatura de sinterização. Segundo os autores, a melhor opção tecnológica encontrada foi uma composição rica em feldspato sódico. Para altos teores de feldspato sódico, a retração linear das peças queimadas foi menor, com maior resistência à flexão e absorção de água razoavelmente baixa.

De acordo com Iqbal e Lee (2001), o tamanho e a forma dos cristais de mulita são controlados pela viscosidade do líquido, no qual eles se formam e crescem. Segundo esses autores, a viscosidade do líquido é controlada pela temperatura e a composição do fundente usado. Assim um feldspato rico em  $\text{Na}_2\text{O}$  produz um líquido mais fluido comparado a um feldspato rico em  $\text{K}_2\text{O}$ . Com isso, maiores cristais de mulita se formaram em corpos de porcelanas ricos em  $\text{Na}_2\text{O}$  do que em corpos de porcelanas ricos em  $\text{K}_2\text{O}$  queimados na mesma temperatura.

Das e Dana (2003) estudaram o comportamento de densificação em misturas de porcelanas triaxiais contendo feldspato sódico e feldspato potássico e verificaram que a composição de porcelana que continha feldspato sódico obteve melhores resultados de densificação, com maior densidade bulk, menor absorção de água, maior resistência à flexão e uma taxa de densificação máxima numa temperatura menor (24°C de diferença) em relação à porcelana que continha feldspato potássico.

O quartzo, responsável pela formação do esqueleto da peça de porcelana, participa na formação da microestrutura de várias maneiras. Por ser relativamente grosseiro na composição de porcelana, reduz a retração durante secagem, evitando assim o trincamento das peças. Em temperaturas mais elevadas, o quartzo se dissolve na fase vítrea aumentando a quantidade de silício e mantendo sua viscosidade elevada. Durante quase todo processo de queima, a reatividade do quartzo permanece baixa, garantindo a integridade estrutural da peça e ajudando assim a prevenir a deformação do corpo. Bragança et al., (2001) analisaram a relação do quartzo com propriedades como resistência mecânica, retração, estabilidade dimensional e observaram que as formulações que continham quartzo e fundente apresentaram baixa retração comparadas com formulações que continham 100% de fundente. Este comportamento foi atribuído à baixa reatividade entre o quartzo e a fase líquida formada pelo fundente. Concluiu-se que o quartzo realiza um papel importante na estabilidade dimensional de peças cerâmicas, garantindo a resistência estrutural das mesmas.

No resfriamento, o quartzo que não se dissolve na fase líquida sofre uma transformação de quartzo- $\beta$  para quartzo- $\alpha$ , gerando microtensões que podem levar à formação de microtrincas, que por sua vez, podem causar uma diminuição da resistência mecânica da peça de porcelana, ou seja, o quartzo é limitador da resistência mecânica de porcelanas (Carty e Pinto, 2002).

A sinterização de porcelanas promove reações físico-químicas que se realizam no corpo de prova e são responsáveis pelas propriedades finais do produto. A seguir serão mostradas as principais reações do processo de sinterização de porcelanas triaxiais.

A caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) perde suas hidroxilas num processo chamado desidroxilação e transforma-se em metacaulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) em aproximadamente  $550^\circ\text{C}$  (Chen e Tuan, 2001). Esta reação é endotérmica e é acompanhada por um distúrbio na folha octaédrica  $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$  na qual, o grupo hidroxila é facilmente removido (Chen et al., 2004). Diante disto, ocorre a reorganização do alumínio octaedricamente coordenado na caulinita para um alumínio tetraedricamente coordenado na metacaulinita como observado por Kakali et al., (2001).

Em  $573^\circ\text{C}$ , ocorre a transformação do quartzo- $\alpha$  para quartzo- $\beta$ . Esta transformação é reversível, acompanhada de aumento de volume de suas partículas (Zauberas e Riella, 2001).

Em aproximadamente  $980^\circ\text{C}$  ocorre a transformação da metacaulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) para uma estrutura tipo espinélio e uma fase amorfa de sílica livre. De acordo com Chen et al., (2004) os grupos  $\text{SiO}_4$  combinam com grupos  $\text{AlO}_6$  para formar a fase espinélio Al-Si. O espinélio Al-Si pode ser comparado ao espinélio de magnésio  $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$  e pode ser escrito como  $\text{Si}_8\text{Al}_{10} \cdot \frac{2}{3}\text{O}_{32}$ , com o silício e o magnésio ocupando posições tetraédricas. O espinélio Al-Si tem uma estrutura cristalina com defeitos e o número destes depende do valor do coeficiente entre os números de átomos de silício e de alumínio (Santos, 1989). Em seguida, a sílica, originada da decomposição da metacaulinita reage com o feldspato sódico promovendo o início de formação de fase líquida.

A formação desta fase líquida inicia-se ao se atingir a temperatura eutética, que para o feldspato sódico ocorre em aproximadamente em  $1065^\circ\text{C}$  e encerra-se com a fusão do feldspato, que ocorre por volta de  $1118^\circ\text{C}$  (Bragança et. al., 2001). Carty (2002) analisou a composição da fase vítrea em porcelanas e propôs que a composição da fase vítrea formada durante a queima é similar em qualquer

temperatura de sinterização dada, situando-se no contorno de formação do vidro no diagrama de fases do sistema  $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ , onde  $R_2O$  representa óxidos alcalinos.

Corpos de porcelana contém dois caminhos diferentes de evolução de mulita: mulita primária e mulita secundária. A fonte exata e a temperatura que ocorre a formação desses dois tipos diferentes de mulita continuam debatidas. Entretanto a fase espinélio (metaestável) se transforma em mulita acima de  $1075^\circ C$  (Carty e Senapati, 1998). Chen e Tuan, (2001) também apontaram a formação de mulita acima de  $1075^\circ C$  a partir da fase espinélio.

De acordo com Carty (2002), em aproximadamente  $1200^\circ C$  a fase líquida torna-se saturada com sílica devido à dissolução do quartzo, e então inicia-se a transformação de quartzo em cristobalita. Acima de  $1200^\circ C$ , cristais de mulita crescem como cristais prismáticos nos grãos de feldspato remanescentes (Carty e Senapati, 1998). Entretanto, de acordo com Kingery (1976) nenhum quartzo muda até aproximadamente  $1250^\circ C$  e a transformação em cristobalita ocorre para algumas composições queimadas a altas temperaturas, começando na superfície dos grãos de quartzo. Segundo Reed (1995), quartzo em contato com o líquido feldspático dissolve lentamente acima de  $1250^\circ C$ , sendo esta dissolução de grande importância, pois aumenta o conteúdo de sílica e a viscosidade da fase líquida. Esta dissolução finaliza-se quando a fase vítrea estiver saturada com sílica.

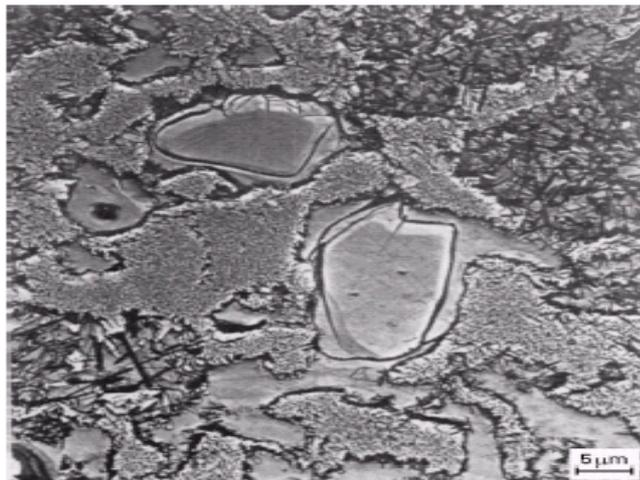
Restrepo e Dinger, (2003) sugerem que a temperatura na qual o quartzo começa a dissolver e a interagir com os materiais ao seu redor é fortemente influenciada pelo diâmetro da partícula e a composição química da fase vítrea. Esses autores, ao estudarem variáveis tais como razão potássio/sódio, distribuição de tamanho das partículas de quartzo, observaram que quanto menor a razão potássio/sódio mais baixa foi a temperatura na qual o quartzo começou a se dissolver e que um quartzo mais fino se dissolveu mais facilmente. Em ambos os casos houve formação de muito líquido e a deformação piropástica foi maior, concluindo assim, que quanto maior a quantidade de líquido formado durante a queima, maior será a deformação piropástica.

À medida que a temperatura aumenta, a viscosidade da fase líquida diminui, mas a sílica dissolvida compensa a diminuição da viscosidade, permitindo que a porcelana tenha um intervalo de queima menos restrito (Bragança et. al., 2001). Esta compensação da diminuição da viscosidade é favorável tecnologicamente, pois,

segundo Restrepo e Dinger (2003), uma fase líquida de alta viscosidade também pode ajudar a prevenir o sistema de se deformar piroplasticamente, o que está de acordo com Carty (2002). Segundo esse autor a deformação piropástica é causada pelo enfraquecimento que ocorre em regiões de baixa viscosidade na matriz de alta viscosidade.

Através de modelos matemáticos, Jackson e Mills (1997) consideraram que os álcalis difundem a partir do líquido viscoso para o contorno das partículas de quartzo, produzindo um anel de dissolução ao redor das partículas de quartzo. Uma taxa de reação pode inicialmente ocorrer, a qual diminui continuamente com o tempo, devido ao aumento da concentração de sílica no líquido.

A Figura 2.4 ilustra uma partícula de quartzo parcialmente dissolvida em um corpo de porcelana (Jackson e Mills, 1997). Pode-se observar o anel de dissolução formado ao redor das partículas de quartzo.



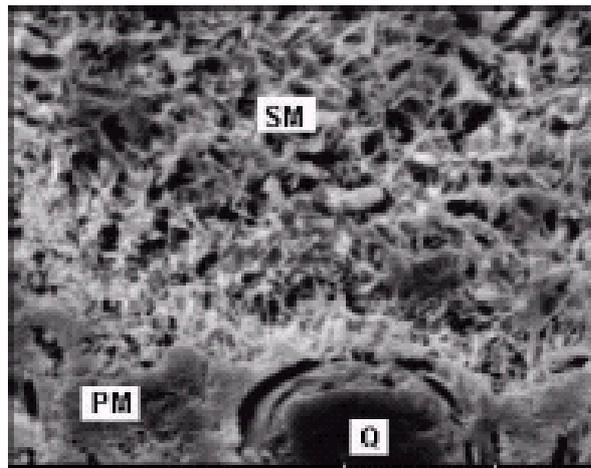
**Figura 2.4- Partícula de Quartzo parcialmente Dissolvida em um Corpo de Porcelana (Jackson e Mills, 1997).**

Quando o corpo começa a resfriar, a deformação piropástica e a relaxação dentro da fase vítrea evita o desenvolvimento de tensões residuais até que a temperatura de transição vítrea seja alcançada. Com o resfriamento abaixo da temperatura de transição vítrea, tensões residuais são desenvolvidas devido as diferenças de expansão térmica entre a fase vítrea e as fases cristalinas (mulita e quartzo, e em alguns casos alumina e cristobalita) (Carty e Senapati, 1998).

Durante o resfriamento, ocorre a transformação do quartzo- $\beta$  para quartzo- $\alpha$  em aproximadamente 573°C, resultando em uma diminuição de 2% no volume dos grãos de quartzo, produzindo tensões suficientes para trincar a matriz ou o próprio grão (Islam et. al., 2003). Entretanto, Ohya et. al., (1999), apontaram que as trincas vistas em volta dos grãos de quartzo e neles próprios ocorrem durante o resfriamento, entre 900° e 800°C devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica do quartzo e do vidro e da falta de relaxamento plástico de tensões do vidro.

Finalmente, a inversão de cristobalita- $\beta$  para cristobalita- $\alpha$  em 225°-250°C é similar a inversão do quartzo, mas produz uma maior mudança volumétrica ( $\approx$  5%), com uma maior barreira de energia de ativação; esta transformação é menos severa que a do quartzo (Carty e Senapati, 1998).

A microestrutura da porcelana triaxial caracteriza-se pela presença de grãos grosseiros de quartzo misturados a finos cristais de mulita, envolvidos por uma fase vítrea que atua como cimento, ligando estas partículas.



**Figura 2.5- Microestrutura de uma Porcelana Triaxial; PM= Mulita Primária; SM= Mulita Secundária; Q= Quartzo (Bragança e Bergmann, 2003).**

A Figura 2.5 mostra a microestrutura de uma porcelana triaxial, destacando as fases citadas anteriormente (Bergmann e Bragança, 2003).

Na Figura 2.5 pode-se identificar diferentes tipos de mulita. A mulita formada a partir do espinélio Al/Si, ou seja, formada pela seqüência de reações caulinita-mulita, é chamada de mulita primária. Esta mulita aparece na forma de aglomerados de pequenos cristais com tamanho menor que 0.5 $\mu$ m. A mulita formada a partir da

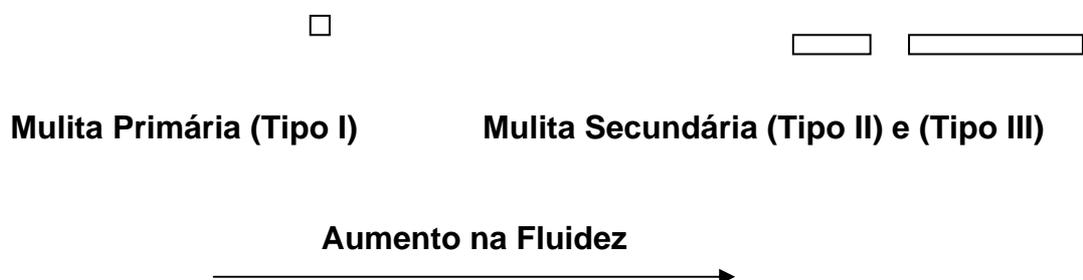
reação entre relictos de feldspato e de argila e que se apresenta na forma de agulhas (longos cristais) com tamanho maior que  $1\mu\text{m}$ , é chamada de mulita secundária (Iqbal e Lee, 1999). Segundo este autor, o feldspato sozinho não gera mulita, pois este é deficiente em alumina, mas juntamente com a argila, o teor de alumina torna-se suficiente. Este mesmo autor afirma que a mulita secundária tem origem a partir da superfície externa da mulita primária.

Como a mulita primária é formada a partir da fase espinélio Al/Si, seus precursores são os argilominerais (Bragança et. al., 2001). Por outro lado, a mulita secundária surge da reação entre os relictos de argila e os de feldspato. A mulita secundária deve ser mais pobre em alumina do que a mulita primária porque o feldspato deve buscar alumina nos relictos de argila (Iqbal e Lee, 2001).

A mulita primária pouco contribui para o aumento da resistência mecânica de porcelanas, enquanto que a mulita secundária (em forma de agulhas) reforça a matriz vítrea e aumenta a resistência mecânica da porcelana, pois, estas agulhas crescem em todas as direções, se entrelaçando em uma rede tridimensional, formando estruturas semelhantes a árvores nas regiões vítreas do feldspato fundido, geralmente formadas nas interfaces argila-vidro (Restrepo e Dinger, 2003).

Iqbal e Lee (2000) identificaram a presença de um outro tipo de mulita secundária (mais alongada) e sugeriram uma nomenclatura para os tipos de mulita identificadas. Assim, a mulita primária foi chamada de Tipo I, a mulita secundária (a menor) de Tipo II e Tipo III para a mulita secundária (mais alongada). A mulita Tipo III ocorre em regiões que contém a mulita Tipo II e estão associadas com a viscosidade da matriz.

A Figura 2.6 mostra um diagrama esquemático da morfologia dos tipos de mulita mencionados acima.



**Figura 2.6- Diagrama Esquemático da Morfologia de Mulita em Porcelana (Iqbal e Lee, 2001).**

Pode-se observar pela Figura 2.6 que os cristais de mulita crescem com o aumento da fluidez da fase líquida, ou seja, o tamanho dos cristais de mulita aumenta com a diminuição da viscosidade do líquido.

Iqbal e Lee (2001) identificaram outro tipo de mulita que aparece em porcelanas do sistema alumina-caulim-feldspato. Segundo os autores esta mulita pode precipitar a partir do líquido rico em alumina, obtido pela dissolução dos grãos de alumina. Explicaram também que os cristais de mulita secundária crescem mais que os cristais de mulita primária pelo fato do líquido proveniente do feldspato ser mais fluido que o líquido proveniente da argila, pois aquele possui uma alta quantidade de íons alcalinos e alcalino terrosos, o que facilitaria a difusão do material necessário ao crescimento.

Liu et. al., (1994) também observaram mulita a partir do mecanismo solução precipitação de alumina em misturas de caulinita-alumina, embora esta mulita tenha sido chamada de mulita secundária. Segundo os autores, até 1300°C ocorre formação de mulita primária sem intervenção de alumina. A partir de 1400°C ocorre formação de mulita secundária a partir de um líquido e consumo de alumina. Eles apontaram que a composição do líquido existente era inicialmente rico em sílica, mas à medida em que se aumentava a temperatura, a quantidade de alumina aumentava.

Em Dubois et. al., (1995), a mulita que surge em 1260°C tem quantidade sub-estequiométrica de alumina. Em 1500°C, a quantidade aumenta para próximo de 3:2 e em 1600°C torna a diminuir.

De acordo com Fischer et. al., (1996), a mulita pode se formar já em 700°C e pode atingir até 92% de alumina em 1000°C. Entretanto, à medida que a temperatura de queima aumenta, há redução do teor de alumina. Em 1650°C, a mulita existente tem 63% mol de alumina, o que é metade do caminho entre 3:2 e a 2:1.

Segundo Parmentier et. al., (1997), existem diversos caminhos para a formação de mulita. A ocorrência deles depende do tipo de precursor adotado para a síntese. Aparentemente, a dispersão dos componentes básicos e sua composição são os fatores mais influentes. Os autores citaram mecanismos tais como cristalização direta, cristalização a partir do espinélio e cristalização a partir de uma fase amorfa em temperatura mais alta (aproximadamente 1200°C). Eles obtiveram mulita com o teor molar de alumina além de 71%. O mais baixo teor foi 58,3%. A

primeira mulita formada era mais rica em alumina e, com o aumento da temperatura, a quantidade de alumina diminuía, porém sem se fixar nos dois extremos nas composições 2:1 e 3:2. Os autores apontaram dois mecanismos para explicar a diminuição do teor de alumina. O primeiro é a incorporação da sílica amorfa expulsa quando da formação do espinélio. O segundo é a decomposição da mulita mais rica em alumina, que é pouco estável, e a formação de uma mulita mais estável e mais pobre em alumina. Neste último caso alumina gama poderia ser formada também.

Chen et. al., (2000), apontaram que a mulita se forma primeiramente após 1100°C com a formação de sílica amorfa. Acima de 1200°C, ocorre nova formação de mulita (talvez a secundária) e a transformação de sílica amorfa em cristobalita que volta a ficar amorfa acima de 1500°C.

Em outro trabalho (Chen et. al., 2000) aponta que mulita foi primeiramente detectada em 1200°C. A análise quantitativa de fases mostrou que há rápida formação de mulita entre 1300 e 1400°C com concomitante diminuição do teor de alumina, levando a crer que se trata de um outro mecanismo de formação de mulita. Neste mecanismo (solução e precipitação), a alumina é dissolvida na fase vítrea e precipita na forma de mulita. Tanto a alumina quanto a fase vítrea são diminuídas em quantidade.

De acordo com Sainz et. al., (2000), há a cristalização de uma mulita inicial, denominada primária, que tem formato alongado e tem composição em 1650°C perto de 3:2. A chamada mulita secundária tem formato de placa e surge em temperaturas mais elevadas. Ela tem composição um pouco mais rica em alumina (62,2% mol).

Segundo Castelein et. al., (2001), mulita pode ser observada em 1100°C da queima de caulinita. Esta mulita foi observada na forma de agulhas e surgiu em resquícios de caulim, sem qualquer influência de impurezas como a mica presente (sem qualquer relação com uma possível fase líquida). A composição da mulita surgida em 1100° e 1150°C com aquecimento de 3°C/min foi próximo de 3:2, enquanto que a mulita precipitada com aquecimento de 20°C/min foi de 64% de alumina.

Outro aspecto importante característico da microestrutura de porcelanas é a presença de porosidade em volta das partículas de quartzo, devido à relaxação de tensão entre os grãos de quartzo e a fase vítrea. Isto ocorre pela diferença de expansão térmica do quartzo ( $23 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) e do vidro ( $3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) no intervalo de

temperatura entre 20 e 750°C. Além da porosidade, observa-se também a presença de bolhas de gás na microestrutura. A presença destas bolhas explica a redução da densidade de peças queimadas a temperaturas mais altas. As bolhas se formam nas regiões do feldspato que contêm os grupos OH<sup>-</sup> e nitrogênio, mas elas ficam retidas nas regiões das partículas remanescentes de argila e não na região do vidro formado a partir do feldspato. Assim, as bolhas se formam na região de menor viscosidade (feldspato fundido), nos estágios iniciais da sobrequeima. Contudo, em temperaturas mais altas, a redução da viscosidade facilita o escape destas bolhas que acabam ficando presas na argila remanescente mais viscosa (região de relictos da argila e argila fundida) (Bragança e Bergmann, 2003).

## 2.5- Propriedades Mecânicas de Porcelanas

A resistência mecânica é uma propriedade complexa, pois depende da microestrutura desenvolvida. Esta, por sua vez, está associada a uma série de fatores, como tamanho e distribuição de poros, tamanho de trincas, fases formadas, etc. A busca pela melhoria dessa propriedade resultou no desenvolvimento de teorias que tentam relacionar a microestrutura com o desempenho mecânico. As três principais teorias apresentadas e resumidas por Carty e Senapati (1998) são:

**Hipótese do Reforço da Matriz:** Nesta teoria a diferença de coeficiente de expansão térmica entre a matriz (fase vítrea) e os grãos dispersos, tais como quartzo e alumina ou outras fases cristalinas como mulita e cristobalita, produzem forte tensão compressiva na matriz (fase vítrea) com um conseqüente reforçamento da estrutura cerâmica, ou seja, esta tensão induzida leva a um aumento da resistência mecânica da porcelana. A diferença entre os coeficientes de expansão térmica podem levar à tensões radiais ou tangenciais. A tensão total,  $P$ , para uma partícula esférica numa matriz isotrópica pode ser dada por:

$$P = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{1 + \nu_m / 2E_m + 1 + 2\nu_p / E_p} \quad (2.1)$$

onde  $\Delta\alpha$  é a diferença no coeficiente de expansão térmica entre a matriz (fase vítrea) e a partícula;  $\Delta T$  é a diferença de temperatura do sistema matriz-partícula no resfriamento;  $\nu_m$ ,  $\nu_p$ ,  $E_m$  e  $E_p$  são os módulos de Poisson e os módulos elásticos da matriz e da partícula respectivamente.

A ocorrência e natureza das trincas em corpos de porcelanas depende das diferenças dos coeficientes de expansão térmica das fases presentes. Se a matriz (fase vítrea) contrai mais que a partícula,  $P$  é positivo resultando em trincas radiais originando-se das partículas cristalinas. Se as partículas contraem mais que a matriz (fase vítrea),  $P$  é negativo resultando em um trincamento circunferencial ao redor das partículas (Cavalcante et. al., 2004). Este é o caso para porcelanas do sistema caulim-quartzo-feldspato, ou seja, partículas de quartzo e matriz vítrea feldspática. A presença de partículas de quartzo geram tensões e trincamento que tendem a ser mais severos devido a rápida transformação do quartzo- $\beta$  para quartzo- $\alpha$  durante resfriamento (Islam et. al., 2003). O tamanho da partícula de quartzo é de fundamental importância no desenvolvimento de trincas, pois se as partículas forem muito pequenas não são suficientes para colocar a matriz sob tensão, enquanto que partículas muito grandes podem gerar defeitos (fraturas) interconectados levando a uma redução das propriedades mecânicas. Foi determinado que o tamanho ideal das partículas de quartzo situa-se na faixa entre 10-30 $\mu\text{m}$  (Chinelatto e Souza, 2004).

Carty e Pinto (2002) estudaram a tensão residual de grãos de quartzo e de alumina, empregados com filler em porcelanas, e correlacionaram esses valores com a resistência mecânica. Os resultados mostraram que utilizando um tamanho de partícula inicial maior de quartzo ou de alumina, a tensão residual também aumentava, chegando ao máximo para partículas de 87 $\mu\text{m}$  para quartzo e 150 $\mu\text{m}$  para alumina (onde inicia o microtrincamento dos grãos, aliviando a tensão), sendo que o quartzo apresentou uma maior tensão residual. Eles observaram que a resistência mecânica aumentou atingindo um valor máximo para amostras contendo grãos de quartzo de tamanho 26 $\mu\text{m}$ , diminuindo com o aumento no tamanho do quartzo. De acordo com estes resultados, os autores afirmam que o trincamento ocorre dentro do grão e não na fase vítrea, como é comumente relatado, de modo que a tensão no grão é radialmente trativa e tangencialmente compressiva.

Ece e Nakagawa (2002) mostraram que a resistência à flexão de porcelanas de composição 63% de argila, 12% de quartzo e 25% de feldspato foi máxima em amostras contendo partículas de quartzo de tamanho 10-20 $\mu\text{m}$  queimadas entre 1300-1350°C. Os autores explicaram que a fratura inicia de falhas que eram microtrincas em volta dos grãos de quartzo atuando como conectores entre os poros fechados.

Stathis et. al., (2004) investigaram fatores como condições de queima (temperatura de sinterização e tempo de queima), tamanho dos grãos de quartzo e conteúdo de quartzo na resistência à flexão de porcelanas usadas como artigo sanitário. Dentre os fatores investigados, o tamanho dos grãos de quartzo foi o fator que mais influenciou na resistência à flexão das peças queimadas. A resistência à flexão foi maior para um tamanho de quartzo de 5-20 $\mu$ m. Eles explicaram que este tamanho de grão de quartzo influenciou a resistência de duas maneiras: diretamente, pela indução de fortes tensões compressivas na fase vítrea, o que está de acordo com a teoria “Reforçamento da Matriz”, e indiretamente, pelo desenvolvimento de uma microestrutura favorável, ou seja, com poros pequenos, esféricos e isolados.

**Hipótese da Mulita:** Esta teoria não leva em consideração os efeitos da transição de fase das partículas de quartzo e sugere que a resistência mecânica das porcelanas depende unicamente do entrelaçamento tipo feltro de finos cristais de mulita em forma de agulhas. Especificamente, maior o conteúdo de mulita e maior o entrelaçamento de mulita, maior a resistência mecânica, ou seja, o entrelaçamento das agulhas de mulita é responsável pelo aumento da resistência mecânica. Daí, a resistência mecânica de porcelanas depende de fatores que afetam a quantidade e o tamanho dos cristais de mulita, como a temperatura de sinterização. Como dito anteriormente, a mulita secundária por ter cristais com morfologia acicular e agulhas de pequenos diâmetros, podem aumentar mais a resistência mecânica que a mulita primária, desde que se mantenham devidamente entrelaçados.

**Hipótese de Reforço por Dispersão de Partículas:** Esta teoria sugere que partículas dispersas na fase vítrea de um corpo de porcelana, tais como cristais de quartzo e mulita, com tamanho próximo ao tamanho das falhas de Griffith, levam a um aumento da resistência mecânica.

Maity e Sarkar (1996) estudaram o efeito da substituição de quartzo por silimanita e feldspato por cordierita (mais refratária) e também alumina. Os autores mostraram que o aumento na resistência mecânica foi atribuído à presença de partículas de silimanita e alumina na matriz vítrea, pois ambas funcionaram como sólidos dispersos.

Em corpos de porcelana, os coeficientes de expansão térmica da matriz (fase vítrea) raramente são idênticos aos das partículas dispersas, existindo sempre um efeito de reforçamento da matriz. Além do mais, sempre há o entrelaçamento dos

crístais de mulita, contribuindo assim, para o aumento da resisténcia mecânica. Deste modo, uma teoria geral sobre a relação entre microestrutura e propriedade mecânica de porcelana deveria levar em conta as três hipóteses mencionadas anteriormente. Experimentalmente é observado que a resisténcia mecânica de porcelana é resultado do efeito que se manifesta ao mesmo tempo de todas as variáveis comentadas anteriormente, isto é: da quantidade e tamanho das agulhas de mulita, diferença do coeficiente de expansão térmica da matriz (fase vítrea) e fases cristalinas, tamanho das partículas de quartzo (Chinelatto e Souza, 2004).

Além das três hipóteses destacadas anteriormente por Carty e Senapati (1998) para explicar a resisténcia mecânica das porcelanas, pode-se acrescentar também os seguintes fatores citados por Bragança e Bergmann (2004): relação entre a presença de quartzo e cristobalita, efeito da porosidade e influência do tipo de fundente.

**Relação entre a presença de quartzo e cristobalita:** a presença de cristobalita em vez de quartzo geralmente aumenta a resisténcia mecânica, apesar da cristobalita apresentar uma transformação com variação volumétrica maior no resfriamento do que o quartzo. Isto pode ser explicado por três razões: i) o diâmetro da partícula de cristobalita tende a ser bem menor que do quartzo porque a cristobalita cristaliza em uma matriz vítrea ou provém da conversão direta do quartzo; ii) a cristobalita se forma às custas do quartzo, reduzindo a quantidade deste e iii) a faixa de temperatura de conversão da cristobalita é entre 225 e 250°C, bem menor que 573°C do quartzo. Isto leva a um menor tensionamento durante o resfriamento. Entretanto, esta temperatura mais baixa pode ser um problema potencial para fadiga cíclica em porcelanas aquecidas e resfriadas em uso, como para porcelanas de cozinha (Carty e Senapati, 1998).

Iqbal e Lee (2000) identificaram a presença de cristobalita para amostras queimadas em temperaturas superiores a 1400°C.

As características mineralógicas do quartzo também afetam a resisténcia mecânica, pois quartzos de diferentes origens podem apresentar maior ou menor susceptibilidade a trincas, dissolução e transformação a cristobalita. Dietzel (em Bragança e Bergmann, 2004) demonstrou que os quartzos que invertem mais facilmente à cristobalita durante a queima, dissolvem-se rapidamente na fase líquida do corpo de porcelana, resultando em aumento da translucidez da peça. Além disso,

estes quartzos são mais fáceis de moer, o que também acelera a dissolução (partículas menores), aumentando a translucidez.

**Efeito da porosidade:** a resistência mecânica de porcelanas diminui exponencialmente com a porosidade (Callister, 2002). É relatado que o tipo de porosidade é importante. Em particular, poros interconectados, em vez de isolados, são mais prejudiciais à resistência mecânica. A posição do poro e o formato do poro devem ser analisados, pois poros arredondados não são tão prejudiciais, de um modo geral, e os poros mais próximos da superfície (como uma trinca) são mais críticos. O tamanho de poro é mais importante que a quantidade de porosidade. Por outro lado, dependendo da sua posição, tamanho e forma, o poro pode ter uma influência positiva no comportamento mecânico (Kobayashi et. al., 1992). Segundo este autor, a porosidade influencia o módulo de elasticidade (que decresce exponencialmente com o aumento da porosidade), diminuindo assim o comportamento frágil de uma porcelana. Na queima, ocorre a sinterização, a retração e a expansão da peça devido à expansão volumétrica de gases nos poros e a liberação de oxigênio em consequência da decomposição do óxido férrico. Este fenômeno está associado ao aumento de porosidade na queima em temperaturas mais elevadas (Bragança e Bergmann, 2003). Estes autores também sugerem a liberação de gases devido à dissolução do quartzo e cristalização de fases.

Salienta-se que só em teores elevados de óxido de ferro pode ocorrer o mecanismo proposto de liberação de oxigênio, pois, caso contrário, o óxido de ferro deve ficar ligado à estrutura do vidro, atuando com fundente e não restando óxido de ferro cristalino (Bragança e Bergmann, 2004).

Bragança e Bergmann (2003) em outro trabalho relacionaram a resistência mecânica com a temperatura de queima e a fase vítrea formada e mostraram que a temperatura ideal de sinterização foi aquela na qual houve formação de fase vítrea suficiente para cobrir a peça inteira, envolvendo as fases cristalinas como quartzo e mulita e, principalmente preenchendo os poros. Nesta temperatura (1340°C) a peça apresentou menor porosidade, o que contribuiu para maior resistência mecânica e maior densidade. Mostraram também que a densidade e resistência mecânica se relacionaram: maior densidade, maior resistência mecânica. Na queima abaixo da temperatura ideal observada (1340°C) a microestrutura apresentou porosidade aberta, o que prejudicou também a resistência mecânica. Ece e Nakagawa (2002)

também observaram que a resistência à flexão das porcelanas por eles estudadas aumentou com o aumento da densidade.

Segundo Evans et. al., (em Bragança e Bergmann, 2004), o poro aumenta a severidade da trinca por duas razões: a trinca passa a agir como uma falha de superfície porque intercepta a superfície de um poro e, segundo, a trinca fica no campo de tensões do poro. Em seu trabalho Oral (1983) (em Bragança e Bergmann, 2004) concluiu que a resistência mecânica máxima pode não ser obtida na porosidade mínima, porque nesta não se encontra necessariamente o menor diâmetro de poro. Este, por sua vez, tende a crescer com o aumento da temperatura. Portanto, muitas vezes, a resistência mecânica máxima é obtida antes de se atingir a temperatura de porosidade mínima.

**Influência do tipo de fundente:** em princípio, o tipo de fundente afeta todos os mecanismos citados, seja na reação da fase vítrea com a mulita, nas propriedades do vidro formado, na quantidade de partículas dispersas, no tamanho final da partícula de quartzo e na formação da porosidade. Assim, um fundente forte aumentará a dissolução do quartzo, determinando a quantidade final e tamanho das partículas dispersas (Jackson e Mills, 1997).

Fundentes fortes normalmente baixam a temperatura de queima, mas em contrapartida reduzem o intervalo de queima, podendo aumentar a dispersão de valores de resistência mecânica (Bragança e Bergmann, 2004).

As propriedades de porcelanas feitas com feldspatos sódicos e potássicos foram analisadas por Mortel et. al., (2000) em queima rápida. Os autores concluíram que as propriedades finais são fortemente influenciadas pela viscosidade da fase vítrea formada durante a queima. O uso de feldspato sódico não proporciona a mesma viscosidade elevada que feldspato potássico, porém, aumentando-se o patamar de queima, o feldspato sódico pode levar a uma viscosidade maior que a obtida com feldspato potássico, devido à dissolução do quartzo. Os autores salientam também que as propriedades de porcelanas, como a deformação em queima, são influenciadas por diferenças na taxa de sinterização em diferentes locais em uma mesma peça. Isto é atribuído a diferenças na densidade de empacotamento e conseqüente diferenças na transmissão de calor da parte externa para o interior do corpo cerâmico durante sua queima, salientando assim a importância da homogeneidade dos corpos cerâmicos antes da queima, para obtenção de uma microestrutura homogênea no corpo cerâmico após queima.

A utilização de nefelina-sienito normalmente aumenta a resistência mecânica. Esta matéria-prima, além de conter menos quartzo livre, resulta em uma matriz vítrea cujo coeficiente de expansão térmica é mais próximo do quartzo, reduzindo o problema de inversão de fase mineralógica no resfriamento (Carty e Senapati, 1998).

Para porcelanas com elevado teor de fundentes, ocorre pouca dissolução do quartzo e em temperatura baixa já se forma a quantidade necessária de fase vítrea. Utilizando-se baixo teor de fundentes, a temperatura tem que ser aumentada, obtendo-se uma maior quantidade de quartzo dissolvido, criando-se a mesma quantidade de fase vítrea. Portanto, a quantidade de fase vítrea é função da temperatura de queima e quantidade de álcalis, porém a composição da fase vítrea não varia, conforme anteriormente abordado, como conclusão a partir dos estudos de Carty (2002). Este autor sugere que a composição química da fase vítrea é a mesma para todas as porcelanas em qualquer temperatura, uma vez atingidas as condições de equilíbrio (saturação de sílica na fase vítrea encerrando a dissolução do quartzo). E propõe também que a diferença de deformação piropiástica para diversas porcelanas é devida as microheterogeneidades ou microrregiões de diferentes composições químicas dentro de um corpo de porcelana e conseqüentemente diferente viscosidade nestas microrregiões.

Dana et. al., (2004) substituíram progressivamente o quartzo por 5, 10, 15% em peso de “fly ash” (cinza) numa composição triaxial de porcelana e observaram aumento na densidade, na resistência mecânica, no conteúdo de mulita e redução na porosidade, comparado a uma porcelana tradicional. Os autores atribuíram tais mudanças à formação de um vidro de baixa viscosidade devido a presença de óxidos como:  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$  e também ao menor conteúdo de sílica, o qual flui facilmente, tornando melhor a sinterização por fase líquida. O aumento no conteúdo de mulita também ajudou a aumentar a resistência mecânica. A máxima resistência mecânica (70.5 MPa) foi obtida em 1300°C em amostras contendo 15% em peso de “fly ash” (cinza).

Bragança e Bergmann (2004) compararam a microestrutura e a resistência de uma porcelana que utiliza pó de vidro como fundente com uma porcelana tradicional. A substituição de feldspato por vidro sodo-cálcico diminuiu a temperatura de queima em 100°C, provocou a maior presença de poros na estrutura da porcelana com vidro, o que impossibilitou este material atingir tensão de ruptura tão

grande quanto a porcelana com feldspato, e não apresentou a formação de mulita secundária assim como a amostra de porcelana tradicional.

Assim, referente ao apresentado pelos diversos autores, pode-se inferir que o modo como estas variações de composição química na fase vítrea e a presença de microrregiões dentro de uma porcelana influenciam a resistência mecânica é difícil de se quantificar. No entanto, variações de deformação piropástica certamente devem afetar o comportamento mecânico. Do mesmo modo, microrregiões de diferente condutividade térmica devem influenciar as tensões térmicas geradas no corpo cerâmico. Portanto, na preparação de corpos de prova, é fundamental a homogeneização da composição no corpo cerâmico para a obtenção de uma porcelana de qualidade homogênea. A influência do tipo de fundente escolhido será em maior ou menor grau, dependente das propriedades físicas da fase vítrea, como viscosidade e condutividade térmica (Bragança e Bergmann, 2004).

Por tudo exposto anteriormente, fica claro a necessidade de estudos mais aprofundados da relação microestrutura e propriedades mecânicas, de porcelanas para obtenção de produtos com melhores propriedades e baixo custo. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo principal estudar o desenvolvimento microestrutural de uma porcelana tradicional relacionando assim a microestrutura formada durante o processamento cerâmico e a resistência mecânica da composição de porcelana em estudo.

## CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais usados e o método de investigação empregado no presente trabalho de dissertação de mestrado. O fluxograma, mostrado na Figura 3.1, resume o procedimento seguido.

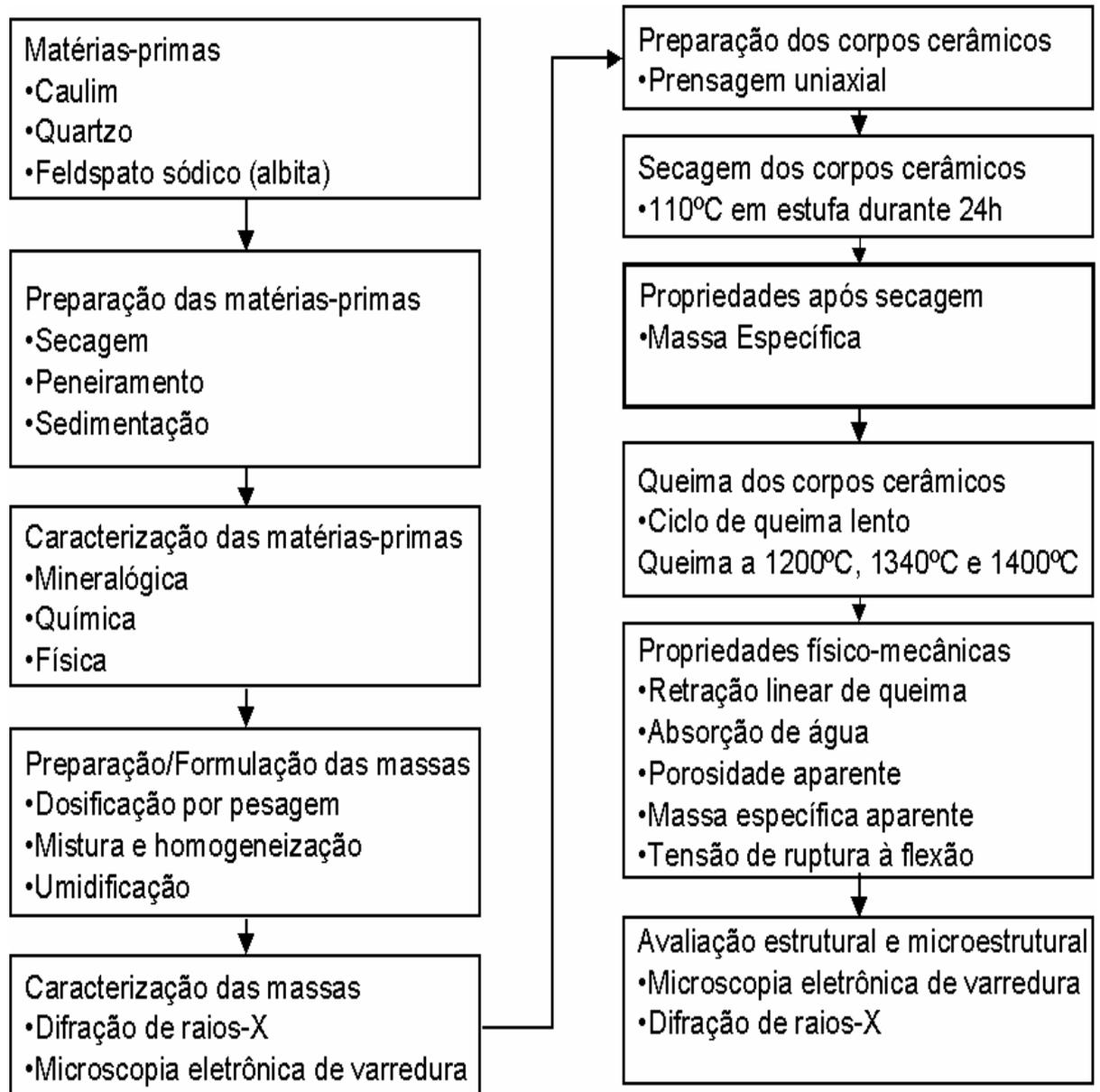


Figura 3.1- Fluxograma da Metodologia Empregada

### **3.1- Matérias- Primas**

As matérias-primas que foram utilizadas neste trabalho são: quartzo, caulim e feldspato sódico (albita), comerciais usados na indústria cerâmica. As matérias-primas foram fornecidas pela ARMIL Mineração do Nordeste LTDA, localizada no município de Parelhas - Rio Grande do Norte.

### **3.2- Preparação das Matérias-Primas**

As matérias-primas que foram utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela indústria na forma de pó. O beneficiamento ou preparação destas matérias-primas (caulim, quartzo e albita) consistiu basicamente de secagem em estufa por 24 horas a 110°C, moagem, peneiramento e sedimentação. Sendo que as etapas de moagem e sedimentação foram aplicadas somente para o quartzo. A moagem do quartzo foi feita em moinho de bolas de marca Gardelin, modelo 1A MB5 e o tempo de moagem foi de 6 horas.

O peneiramento foi feito da seguinte forma: caulim e feldspato foram submetidos a um peneiramento em peneiras de 100 mesh (150µm ABNT). O quartzo como recebido da indústria, foi submetido a um peneiramento em peneiras de 100 mesh (150µm ABNT) e o quartzo resultante da moagem em moinho de bolas durante 6 horas foi submetido a um peneiramento em peneira de 325 mesh (45µm ABNT). As frações de quartzo passantes nas peneiras de 100 mesh (150µm ABNT) e 325 mesh (45µm ABNT) foram chamadas de quartzo grosso e quartzo médio respectivamente.

O processo de sedimentação do quartzo foi feito da seguinte forma: o quartzo como recebido da indústria foi colocado em recipientes plásticos contendo água e agitado. O quartzo mais grosso precipitava-se para o fundo do recipiente enquanto que o quartzo mais fino permanecia como uma fração sobrenadante. Esta fração sobrenadante (mais fina) era retirada de 8 em 8 horas com auxílio de uma mangueira, e à medida que a água contida no recipiente ia se esgotando uma nova porção de quartzo e água eram colocados no recipiente. A fração de quartzo que foi retirada do recipiente juntamente com água foi colocada em um becker de vidro, que por sua vez, foi colocado em uma chapa aquecedora para retirada da água, restando assim somente a fração mais fina de quartzo. A fração de quartzo resultante deste processo foi chamada de quartzo fino.

A separação através de peneiramento e sedimentação do quartzo foi feita para que se possa investigar o efeito da granulometria das partículas de quartzo sobre a resistência à flexão das peças de porcelana queimadas. As granulometrias das partículas de quartzo utilizadas no presente trabalho estão dentro da faixa analisada por Carty e Pinto (2002) (12 $\mu$ m - 180 $\mu$ m), Ece e Nakagawa (2002) (< 5  $\mu$ m, 5 - 10  $\mu$ m e 10 - 20  $\mu$ m) e Stathis et. al., (2004) (< 5  $\mu$ m, 5 - 20  $\mu$ m e 20- 40  $\mu$ m), e além disso, 325 mesh (45 $\mu$ m), foi escolhido pelo fato deste tamanho de partícula de quartzo ser usado na maioria das indústrias brasileiras segundo Bragança e Bergmann (2003). Foram utilizadas somente as frações das matérias-primas passantes em tais peneiras.

### **3.3- Caracterização das Matérias- Primas**

Estas matérias-primas foram submetidas a diversos tipos de caracterização. São elas: mineralógica, química e física. Estas caracterizações são descritas em seguida.

#### **3.3.1- Caracterização Mineralógica**

Com o objetivo de identificar os principais minerais argilosos e não argilosos cristalinos presentes nas matérias-primas foi feita uma análise qualitativa por difração de raios-X. Os experimentos de difração de raios-X foram realizados em um difratômetro de marca Sheifirt, modelo URD 65, utilizando radiação Cu K $\alpha$  (1,54 Å), sob ângulo 2 $\theta$  5° até 60°. A identificação das fases presentes foi feita através de comparação do ângulo de Bragg, da distância interplanar e da intensidade relativa dos principais picos de difração com fichas padrão JCPDS – ICDD (2000).

#### **3.3.2- Caracterização Química**

A composição química das matérias-primas foi determinada por espectroscopia de absorção atômica, sendo fornecida pela ARMIL Mineração do Nordeste LTDA. Os resultados foram apresentados como o teor de óxidos.

#### **3.3.3- Caracterização Física**

Foram determinadas as seguintes características físicas das matérias-primas: granulometria, limites de liquidez, limites de plasticidade, índice de plasticidade e a massa específica dos grãos.

A análise granulométrica foi feita segundo a norma NBR 7181-84 (ABNT), combinando técnicas de peneiramento e sedimentação. Os limites de Atterberg foram determinados segundo as normas NBR 6459-84 (limite de liquidez) e NBR 7180-84 (limite de plasticidade). A diferença entre esses limites representa o índice de plasticidade (Gomes, 1986). A massa específica dos grãos foi determinada por picnometria baseada na norma NBR 6508-84 (ABNT). Além disso, a morfologia dos pós das matérias-primas foi investigada por microscopia eletrônica de varredura.

### **3.4- Formulação e Preparação das Massas Cerâmicas**

Após a caracterização individual das matérias-primas foram formuladas massas cerâmicas típicas de porcelana tradicional. Em seguida as matérias-primas foram dosificadas por pesagem e encaminhadas para a etapa de preparação das massas.

#### **3.4.1- Formulação das Massas Cerâmicas**

No presente trabalho, optou-se por trabalhar com uma formulação típica de uma porcelana tradicional para que comparações sejam mais facilmente feitas. De acordo com a literatura, esta formulação utiliza 50% de caulim, 25% de quartzo e 25% de feldspato sódico (albita) (Bragança e Bergmann, 2003).

Com a formulação mencionada anteriormente foram obtidas quatro massas cerâmicas denominadas de M1, M2, M3 e M4. Para relacionar a temperatura de sinterização com a formação e distribuição espacial de fases, principalmente a fase vítrea, três massas foram preparadas (M1, M2 e M3). Variando-se a forma de dispersar os pós constituintes, através de mistura manual e moagem, duas massas foram preparadas (M1 e M2) com o objetivo de estudar o efeito da homogeneidade da mistura sobre a resistência das peças queimadas. Para investigar o efeito da granulometria do quartzo, três massas (M1, M3 e M4) foram preparadas com os pós de quartzo grosso, médio e fino, respectivamente.

A partir da formulação empregada, foi possível estimar as fases cristalinas presentes no produto sinterizado. Para isto, admitiu-se que o equilíbrio termodinâmico foi atingido e que todas as reações se completaram.

Considerando o sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ , os dados de composição química das matérias-primas foram aproximados a 100%, em termos dos três óxidos de interesse  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ . Através do sistema linear de equações (3.1 – 3.3) foi possível calcular os percentuais de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  para a mistura final.

$$(1) \% \text{SiO}_2 = A1x \alpha + B1x \beta + C1x \gamma = x\% \quad (3.1)$$

$$(2) \% \text{Al}_2\text{O}_3 = A2x \alpha + B2x \beta + C2x \gamma = y\% \quad (3.2)$$

$$(3) \% \text{Na}_2\text{O} = A3x \alpha + B3x \beta + C3x \gamma = z\% \quad (3.3)$$

onde A1, A2, e A3 são os percentuais de óxidos presentes no caulim, B1, B2 e B3 são os percentuais de óxidos presentes no quartzo, e C1, C2 e C3 são os óxidos presentes na albita. Os percentuais x, y e z % representam a composição química desejada.  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são as frações em peso de caulim, quartzo e albita na formulação.

Calculando-se os percentuais dos óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  da massa cerâmica e localizando estes valores no diagrama ternário do sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ , pode-se então prever quais as fases que estarão em equilíbrio no produto final.

#### 3.4.2- Preparação das Massas Cerâmicas

Uma vez definida a formulação, as matérias-primas beneficiadas, foram secas em estufa até obtenção de um conteúdo de umidade inferior a 1%. Em seguida, foi feita a dosificação das massas cerâmicas por pesagem, com o auxílio de uma balança digital ( $\pm 0,01\text{g}$ ), marca GEHAKA, modelo BG 2000. A partir da formulação descrita no item 3.4.1 (Formulação de Massas Cerâmicas) foram preparadas quatro massas cerâmicas típicas de porcelana tradicional. Essas massas foram denominadas de M1, M2, M3 e M4.

As massas M1 e M2 foram preparadas com todas as matérias-primas (caulim, quartzo e albita) passadas em peneira 100mesh (150 $\mu\text{m}$  ABNT). O quartzo usado para obtenção dessas massas (M1 e M2) foi o quartzo passado em peneira 100mesh (150 $\mu\text{m}$  ABNT), ou seja, o quartzo chamado de quartzo grosso como mencionado no item 3.2 (Preparação das Matérias-Primas). Para as massas M3 e M4, manteve-se o caulim e albita passados em peneira 100 mesh (150 $\mu\text{m}$  ABNT). A diferença entre essas massas (M3 e M4) está na granulometria das partículas de quartzo utilizado. Para a massa M3, utilizou-se o quartzo obtido após moagem em moinho de bolas por 6 horas e passado em peneira 325 mesh (45 $\mu\text{m}$  ABNT), ou seja, utilizou-se o quartzo chamado de quartzo médio. Para a massa M4, utilizou-se o quartzo obtido após o processo de sedimentação, ou seja, o quartzo chamado de quartzo fino.

O processo de preparação para as massas M1, M3 e M4 foi basicamente o mesmo. Primeiramente, as matérias-primas foram colocadas em um recipiente de porcelana juntamente com algumas bolas de porcelana que tiveram a função de quebrar aglomerados de caulim, quartzo e albita, aumentando assim a qualidade da mistura. Este recipiente foi colocado para moer em um moinho de bolas (o mesmo usado no preparo das matérias-primas) durante 60 minutos para misturar e homogeneizar as matérias-primas. Logo após, as bolas de porcelana foram retiradas e foi feita a umidificação adicionando-se 7% em peso de água, usando um borrifador e as mãos para misturar e espalhar a umidade (água borrifada).

Em seguida essas misturas (massas) foram granuladas, usando uma prensa hidráulica de marca SCHWING SIWA, modelo PHMA, com capacidade de 30 ton. A pressão usada para esta granulação foi de aproximadamente 3 ton (10 MPa). Os corpos obtidos após esta etapa (prensagem/granulação) foram quebrados manualmente, destorroados em almofariz e, o pó obtido foi passado em peneira 20 mesh (850 $\mu$ m ABNT). Por fim, as massas obtidas foram armazenadas em sacos plásticos, dentro de um dessecador, por um período de 24 horas, no sentido de promover melhor a homogeneização da umidade. Para a massa M2, as matérias-primas foram colocadas em um recipiente plástico e agitadas durante 5 minutos. Os processos de umidificação, prensagem/granulação e armazenamento para homogeneização da umidade foram os mesmos descritos para as massas M1, M3 e M4.

### **3.5- Caracterização das Massas Cerâmicas**

A caracterização das massas cerâmicas foi feita por difração de raios-X. Os procedimentos adotados foram os mesmos descritos no item 3.3.1 (caracterização mineralógica das matérias-primas). Além disso, foi feita a análise por microscopia eletrônica de varredura dos aglomerados (grânulos) obtidos após o processo de granulação das massas cerâmicas.

### **3.6- Preparação dos Corpos Cerâmicos**

As massas foram submetidas a um processo de compactação por prensagem uniaxial em prensa hidráulica, marca SCHWING SIWA, modelo PHMA, capacidade máxima de 30 ton, em matriz de aço retangular, com dimensões de aproximadamente 11,5 x 2,54mm<sup>2</sup> e um conjunto de pistões de aço. A pressão de

compactação utilizada foi da ordem de 40 MPa. Foram elaborados cinco corpos cerâmicos com cerca de 60g cada um para cada temperatura de sinterização para as massas M1, M2 e M3, totalizando assim um total de quinze corpos de prova para cada massa (M1, M2 e M3). Para a massa M4, foram elaborados somente cinco corpos de prova. Estes foram sinterizados apenas na temperatura de 1340°C com o objetivo de estudar o efeito da granulometria das partículas de quartzo na resistência à flexão das peças queimadas. Para isso, os corpos obtidos a partir da massa M4 e sinterizados em 1340°C foram comparados com os corpos obtidos a partir das massas M1 e M3 sinterizados na mesma temperatura.

Foram elaborados também corpos de prova de caulim e albita puros. O método de preparação para estes corpos de prova com apenas uma matéria-prima (sistema uniaxial) foi o mesmo descrito para os corpos de prova de porcelana tradicional. Entretanto, foi elaborado apenas um corpo de prova para cada temperatura de queima usada.

### 3.7- Secagem dos Corpos Cerâmicos

A secagem dos corpos cerâmicos foi feita em estufa na temperatura de 110°C durante 24h. Em seguida foi determinada a massa específica das peças secas utilizando o método dimensional de acordo com a norma ASTM C373-72. A massa específica foi calculada utilizando a seguinte expressão:

$$\rho_{ap} = \frac{M}{V} \quad (3.4)$$

Onde  $\rho_{ap}$  é a massa específica aparente da peça seca (em g/cm<sup>3</sup>); M e V são, respectivamente, a massa (g) e o volume (cm<sup>3</sup>) dos corpos de prova secos.

### 3.8- Sinterização dos Corpos Cerâmicos Prensados

A etapa de sinterização foi realizada em um forno elétrico de laboratório Maitec, modelo FL 1300, em ciclo de queima lento, em atmosfera oxidante.

Os corpos de prova de caulim puro foram sinterizados em 480°, 600°, 920°, 1030°, 1100°, 1150° e 1200°C e os corpos de albita pura foram sinterizados em 1100°, 1150°, 1200° e 1250°C para se avaliar as transformações de fases de cada matéria-prima individual.

Os corpos de porcelana tradicional foram sinterizados em 1200°, 1340° e 1400°C para se avaliar o efeito da temperatura de patamar sobre as propriedades e a estrutura dos corpos queimados. A taxa de aquecimento e de resfriamento foi de 180°C/h (3°C/min) até alcançar a temperatura máxima, onde permaneceram por 30 minutos. (Bragança e Bergmann 2003).

### **3.9- Caracterização dos Corpos Queimados.**

Neste trabalho os corpos cerâmicos produzidos foram avaliados através das seguintes propriedades: retração linear de queima, massa específica aparente, porosidade aparente, absorção de água e tensão de ruptura à flexão. Ênfase foi dada à correlação entre a microestrutura e resistência mecânica dos corpos cerâmicos.

#### **3.9.1- Retração Linear de Queima**

A retração linear de queima ( $RL_Q$ ) foi determinada segundo a norma MB-305 (ABNT), de acordo com a seguinte expressão:

$$RL_Q = \frac{L_S - L_Q}{L_Q} \cdot 100 \quad (3.5)$$

Onde  $L_S$  é o comprimento do corpo cerâmico seco e  $L_Q$  é o comprimento do corpo cerâmico queimado. As medidas foram realizadas com auxílio de um paquímetro digital ( $\pm 0,01\text{mm}$ ).

#### **3.9.2- Massa Específica Aparente (MEA)**

Para determinação da densidade aparente das peças queimadas, foi utilizado o método geométrico, já mencionado no item 3.7.

#### **3.9.3- Porosidade Aparente**

A porosidade aparente (PA) dos corpos cerâmicos queimados foi determinada de acordo com a norma C373-88(ASTM), de acordo com a expressão a seguir:

$$PA = \frac{M_U - M_S}{M_U - M_i} \cdot 100 \quad (3.6)$$

Onde  $M_i$  é a massa (g) do corpo cerâmico imerso em água, que será medida pelo método da balança hidrostática. Os outros parâmetros serão descritos no item seguinte.

#### 3.9.4- Absorção de Água

A absorção de água foi medida de acordo com a norma NBR 6480 (ABNT). O procedimento consistiu em: secagem dos corpos cerâmicos em estufa a 110°C por um período suficiente para a obtenção de peso constante, resfriamento em dessecador, pesagem dos corpos cerâmicos secos e imersão num recipiente contendo água destilada. A água foi aquecida e mantida em ebulição pelo período de duas horas. Após eliminação do excesso de água superficial com um pano umedecido, os corpos cerâmicos foram pesados, e a absorção de água (AA) foi determinada pela seguinte expressão:

$$AA = \frac{M_U - M_S}{M_S} \cdot 100 \quad (3.7)$$

Onde  $M_u$  é a massa (g) dos corpos cerâmicos saturados com água e  $M_s$  é a massa (g) dos corpos cerâmicos secos.

#### 3.9.5- Tensão de Ruptura à Flexão

A tensão de ruptura à flexão (ensaio de carregamento em três pontos) dos corpos cerâmicos queimados foi determinada de acordo com a norma C674-77 (ASTM), utilizando-se uma máquina de ensaios universal, marca INSTRON, modelo 5582, numa taxa de carregamento de 0,5 mm/min. A tensão de ruptura à flexão foi calculada pela expressão:

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (3.8)$$

Onde  $\sigma$  é a tensão de ruptura à flexão (em MPa); P é a carga aplicada (em N); L é a largura entre os cutelos de apoio (em mm); b é a largura do corpo cerâmico (em mm) e d é a espessura do corpo cerâmico (em mm).

### 3.9.6- Análise Estrutural e Microestrutural

A caracterização estrutural que visa identificar a estrutura cristalina e as fases presentes nas amostras de porcelana tradicional foi realizada empregando a técnica de difração de Raios-X, sendo que o objetivo agora foi identificar as fases presentes remanescentes e as novas fases que foram formadas durante a etapa de queima. O difratômetro marca SHEIFERT, modelo URD 65 foi o equipamento utilizado. A estrutura cristalina das amostras de caulim, de albita puros e também das amostras de porcelana tradicional (na forma de pó) foi analisada utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  (1,54Å). Os espectros de difração de raios-X que foram obtidos foram comparados a fichas dos padrões existentes no JCPDS (Joint Commite on Diffraction Standards, 2000). Os procedimentos foram basicamente os mesmos descritos no item 3.3.1 (Caracterização Mineralógica das Matérias-Primas).

A caracterização por microscopia eletrônica das peças cerâmicas queimadas, foi feita utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura, marca Zeiss, modelo DSM 962, utilizando voltagem de aceleração de elétrons de 20KV. Esta análise teve como objetivo acompanhar as mudanças microestruturais que ocorreram durante a queima. Para as peças cerâmicas queimadas, lixadas e polidas, foram observados a forma, tamanho e distribuição de poros, presença de bolhas de gás e distribuição de fase vítrea de acordo com a temperatura de sinterização. Para as peças queimadas, lixadas, polidas e atacadas foram observados a presença de trincas, fases cristalinas formadas e também aquelas fases remanescentes.

Para estas análises as amostras lixadas e polidas, foram cortadas utilizando-se disco de alumina, diversas lixas, de grana em ordem crescente (180, 220, 320, 400 e 600 mesh) e polidas com pasta de alumina (1 e  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ ). As amostras lixadas, polidas e atacadas, foram cortadas, lixadas e polidas, seguindo-se o mesmo procedimento descrito acima. O ataque químico realizado para essas amostras, foi

feito por imersão das amostras em solução de ácido fluorídrico (HF) 20% e 40% durante 45, 60 e 90 segundos para remoção da fase vítrea superficial. Para evitar efeitos de carregamento durante a análise, as amostras foram metalizadas com ouro durante 80 segundos.

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1- Caracterização das Matérias-Primas

#### 4.1.1- Caracterização química

Na Tabela 4.1 são mostrados os resultados de composição química para as matérias-primas utilizadas, fornecidos pela ARMIL Mineração do Nordeste LTDA.

**Tabela 4.1- Composição química das matérias-primas utilizadas (% em peso).**

Amostra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P.F.
<b>Caulim</b>	49,07	33,74	0,22	<0,01	0,30	0,061	1,97	0,52	14,01
<b>Quartzo</b>	98,97	0,41	<0,01	0,019	<0,01	<0,01	0,18	0,13	0,26
<b>Albita</b>	69,55	18,82	0,14	0,017	0,17	0,09	1,47	9,63	0,32

P.F.= Perda ao Fogo

Verifica-se que o caulim é constituído essencialmente por SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O conteúdo de SiO<sub>2</sub> é devido a silicatos (argilominerais, micas e feldspatos) e à sílica livre. A sílica livre pode ser proveniente de quartzo (variedade cristalina), opala (variedade amorfa), ágata e calcedônia (variedades criptocristalinas), e ácidos silícicos amorfos. A alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) encontrada numa argila está em sua maior parte combinada formando os argilominerais (Santos, 1989).

Geralmente se utiliza a razão sílica/alumina para prever o conteúdo de argilomineral que está presente em uma argila. O caulim utilizado neste trabalho apresentou uma razão sílica/alumina de aproximadamente 1,45. De acordo com estudos já realizados (Souza et al., 2002), quanto menor for esta razão, menor será o teor de sílica livre, maior então será o teor de argilominerais que estará presente na argila e, conseqüentemente, maior será sua plasticidade. A razão sílica/alumina da caulinita teórica é 1,18 aproximadamente.

Pequena quantidade de óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi detectada. Isto faz com que o caulim seja apontado como material de queima clara. Em princípio, o ferro pode estar presente em uma argila de diversas formas; hematita, magnetita, limonita, lepidocrocita, goetita e pirita ou substituindo parcialmente o alumínio na rede cristalina dos argilominerais.

Os teores de óxidos alcalinos ( $K_2O$  e  $Na_2O$ ) são relativamente baixos. Eles podem estar presentes fazendo parte de compostos como feldspato ou mica, ou então na própria estrutura cristalina de argilominerais como a illita. São agentes fundentes e, portanto, são fundamentais para a vitrificação de porcelanas e outros produtos de cerâmica branca. Geralmente o teor de  $K_2O$  nas argilas é bem mais elevado que o teor de  $Na_2O$ , porque os minerais micáceos são mais resistentes ao intemperismo (Santos, 1989).

Os teores de óxidos alcalinos terrosos ( $CaO$  e  $MgO$ ), também são baixos. Estes óxidos geralmente estão associados à presença de carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ), carbonato de magnésio ( $MgCO_3$ ) ou carbonato duplo de cálcio e magnésio ( $CaMg(CO_3)_2$ ). A elevada perda ao fogo P.F. que o caulim apresenta é, principalmente, devido à água de hidroxilas dos argilominerais, mas também de hidróxidos existentes, tais como  $Al(OH)_3$  e  $Fe(OH)_3$ , da decomposição de compostos como sulfatos, sulfetos e carbonatos, e ainda da oxidação de matéria orgânica (Santos, 1989).

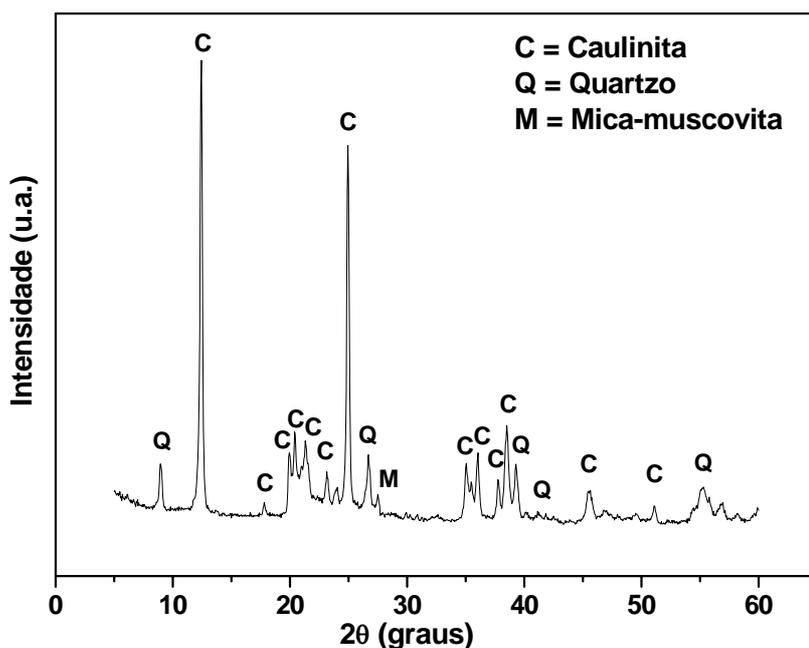
O feldspato sódico ou albita utilizado neste trabalho é constituído principalmente por  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $Na_2O$ . O óxido de sódio ( $Na_2O$ ) é um dos elementos mais eficientes para promover a formação de fase líquida. A viscosidade desta fase líquida é uma função da proporção entre os óxidos formadores ( $SiO_2$  e  $Al_2O_3$ ) e óxidos modificadores de rede ( $Na_2O$  e  $K_2O$ ), sendo influenciada também pela proporção entre  $Na_2O$  e  $K_2O$ . Enquanto  $K_2O$  forma eutéticos em temperaturas mais baixas, o  $Na_2O$  é responsável por valores de viscosidade menores (Riella et.al., 2002). A baixa perda ao fogo está relacionada à perda de água adsorvida na superfície da albita.

Os resultados da análise química indicam que o quartzo usado neste trabalho é relativamente puro, sendo constituído quase que completamente de  $SiO_2$ . A baixa perda ao fogo está relacionada à perda de água adsorvida na superfície do quartzo.

#### 4.1.2- Caracterização Mineralógica

A Figura 4.1 apresenta o difratograma de raios-X do caulim utilizado neste trabalho. Os resultados mostram que o caulim é constituído principalmente das seguintes fases cristalinas: caulinita, quartzo e um pico de mica-muscovita. É de conhecimento geral que os caulins apresentam juntamente com seu argilomineral constituinte, alguns minerais acessórios, tais como o quartzo, as micas e os minerais

de ferro (Melchiades et. al., 2002). Pode-se perceber que o argilomineral predominante é a caulinita, com picos evidenciados bastante intensos e definidos. A presença de mica-muscovita justifica o teor de óxido alcalino no caulim. O desvio da razão sílica-alumina do valor teórico da caulinita é explicado pela presença de quartzo.



**Figura 4.1- Difratograma de raios-X do caulim utilizado.**

A Figura 4.2 mostra o difratograma de raios-X do quartzo utilizado no presente trabalho, Foram identificados picos característicos de quartzo bastante intensos e de forma bem definida. A não identificação de outros minerais pode ser o indício de que esta matéria-prima utilizada possui um elevado grau de pureza. Segundo a literatura (Norton, 1973), o quartzo possui em sua estrutura atômica vazios abertos tão pequenos de modo que outros átomos não podem entrar, o que está de acordo com sua elevada pureza. De acordo com a empresa fornecedora, o quartzo possui 98,97% de  $\text{SiO}_2$ .

A Figura 4.3 mostra o difratograma de raios-X do feldspato sódico (albita) utilizado no presente trabalho. Foram identificados picos característicos dos minerais presentes na amostra estudada. Pode-se observar a presença de albita ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ).

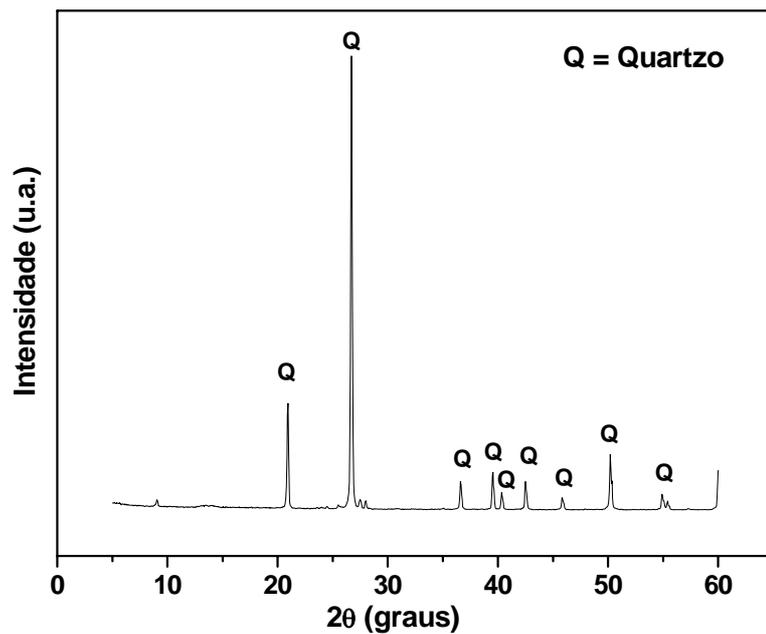


Figura 4.2- Difratoograma de raios-X do quartzo utilizado.

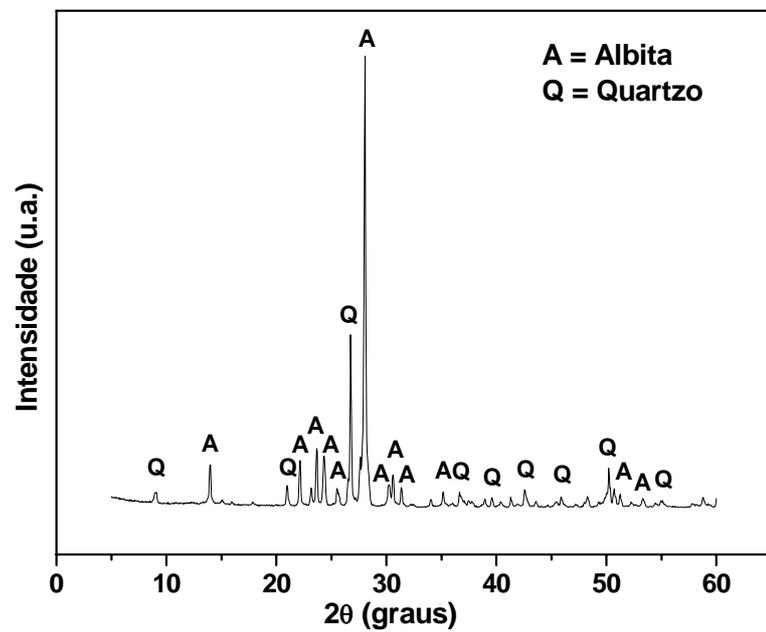


Figura 4.3- Difratoograma de raios-X da albite utilizada.

### 4.1.3- Caracterização Física

A Tabela 4.2 apresenta os dados de distribuição de tamanho de partícula das matérias-primas utilizadas, determinado através de técnicas de peneiramento e sedimentação.

**Tabela 4.2- Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas (% em peso).**

Tamanho de partícula	Caulim	Albita	Quartzo
<2 $\mu$ m	19	12	5
2< $\phi$ <60 $\mu$ m	79	83	89
60< $\phi$ <200 $\mu$ m	2	5	6
Massa específica real (g.cm <sup>-3</sup> )	2,57	2,62	2,66

Pode-se observar que as matérias-primas apresentaram 79-98% de partículas com diâmetro equivalente inferior a 60 $\mu$ m. O caulim apresentou um conteúdo de partículas inferiores a 2 $\mu$ m (fração argila) igual a 19% em massa, enquanto 79% na fração silte e 2% de areia fina. Para um argilomineral, o pó parece ser muito grosso. Entretanto, de acordo com Barba et. al., (1997), os caulins apresentam partículas mais grossas e estruturas cristalinas menos degradadas que as demais argilas por pertencerem a diferentes origens geológicas, e os minerais que geralmente estão presentes no caulim bruto são quartzo, feldspato e a mica. Outro fator a ser considerado é a contaminação do caulim por quartzo, como mostrado na Figura 4.1, pois, segundo Carty (2002), impurezas tais como o quartzo reduzem o teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alumina), reduzindo assim o teor de argilominerais (fração argila).

A Tabela 4.2 mostra que o quartzo e a albita são notadamente mais grossos que o caulim. Para estas matérias-primas, o conteúdo de partículas com diâmetro equivalente inferior a 2 $\mu$ m foi de 5% e 12% em massa para quartzo e albita respectivamente.

A Tabela 4.2 exhibe ainda a massa específica real dos grãos de cada matéria-prima utilizada no presente trabalho. Pode-se observar que o quartzo apresentou maior valor de massa específica, seguido pela albita e depois pelo caulim. A elevada

massa específica apresentada pelo quartzo pode ser explicada pelo fato deste mineral possuir uma estrutura atômica constituída por um retículo tridimensional de tetraedros  $\text{SiO}_4$  ligados em uma estrutura bem compacta, o que está de acordo com sua elevada massa específica, como mencionado no item 2.2.2. Os valores de massa específica apresentados pela albita e caulim respectivamente estão de acordo com os dados apresentados pela literatura (Silva, 2001 e Anuário Brasileiro de Cerâmica – ABC, 2003).

A Tabela 4.3 apresenta os limites de consistência de Atterberg obtidos para o caulim utilizado. Verifica-se que o caulim apresentou um elevado índice de plasticidade 42%. A partir deste valor, o caulim pode ser classificado como sendo uma argila de alta plasticidade (Santos, 1989). As demais matérias-primas não foram submetidas aos ensaios de determinação dos limites de Atterberg, por apresentarem uma natureza não plástica.

**Tabela 4.3- Limites de consistência de Atterberg do caulim utilizado (% em peso).**

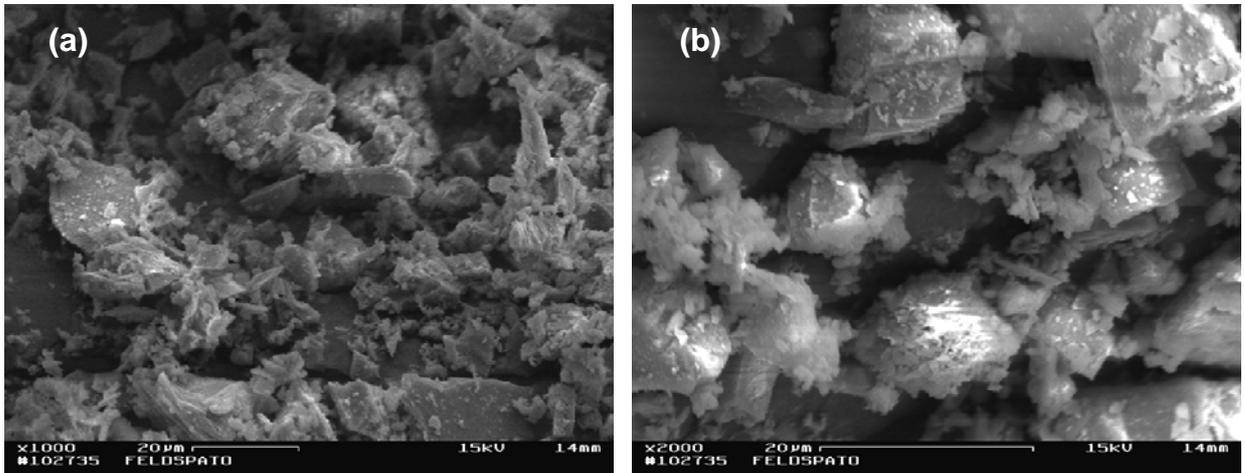
<b>Matéria-prima</b>	<b>Limite de Liquidez (%)</b>	<b>Limite de Plasticidade (%)</b>	<b>Índice de Plasticidade (%)</b>
Caulim	64	22	42

As Figuras 4.4 – 4.8 mostram a morfologia dos pós das matérias-primas utilizadas no presente trabalho.

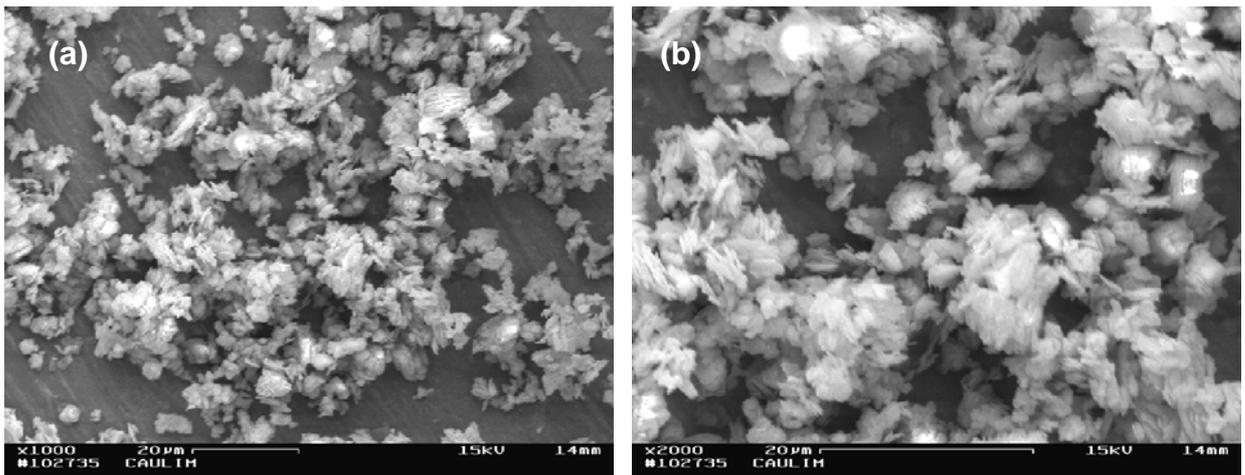
A Figura 4.4 mostra a morfologia do pó de albita utilizado. Pode-se notar que as partículas possuem um formato característico de um material frágil que foi mecanicamente fraturado. Existem partículas grandes, porém menores que  $50\mu\text{m}$ , partículas médias e finas. Provavelmente, as médias são resultado da fratura das grandes e as pequenas do lascamento das grandes e médias. As pequenas tendem a se aglomerar entre si ou sobre a superfície das maiores. As pequenas possuem tamanho que varia de  $2\mu\text{m}$  a menos de  $1\mu\text{m}$ .

A Figura 4.5 mostra a morfologia do pó de caulim utilizado. Pode-se observar que este pó é notadamente mais fino do que o pó de albita. As granulometrias já diziam isto. As micrografias mostram partículas finas. São aglomerados de pequenas plaquetas. Algumas vezes, estas plaquetas estão empilhadas. Na maioria das vezes,

as plaquetas formam pequenos aglomerados. Não se vê aglomerados maiores do que 10 $\mu$ m.



**Figura 4.4 – Morfologia das partículas de albita. (a) 1000x; (b) 2000x.**

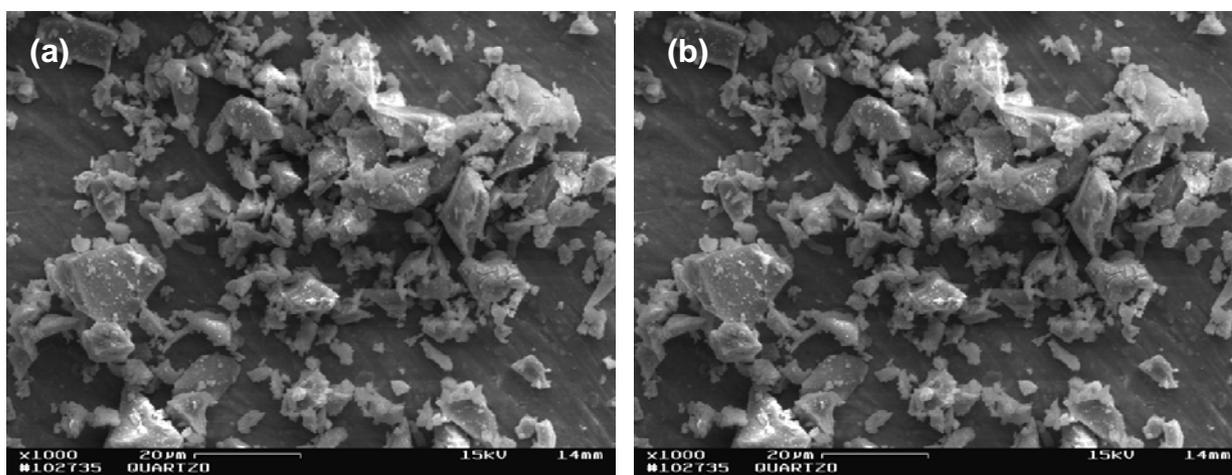


**Figura 4.5 – Morfologia das partículas de caulim. (a) 1000x; (b) 2000x.**

As Figuras 4.6 – 4.8 mostram a morfologia dos pós de quartzo utilizados neste trabalho. O quartzo foi dividido em três frações. Uma como recebido, chamada de quartzo grosso, outra após moagem em moinho de bolas por 6 horas e peneiramento em peneira 325 mesh, a qual foi chamada de quartzo médio e uma terceira fração conseguida após sedimentação chamada de quartzo fino.

A Figura 4.6 mostra a morfologia das partículas de quartzo como recebido (quartzo grosso). Pode-se observar que este pó possui partículas grandes, médias e pequenas. Pode-se dizer que o mesmo ocorreu ao pó de albita emprega-se a este pó com respeito à origem das partículas médias e finas. As partículas grandes deste

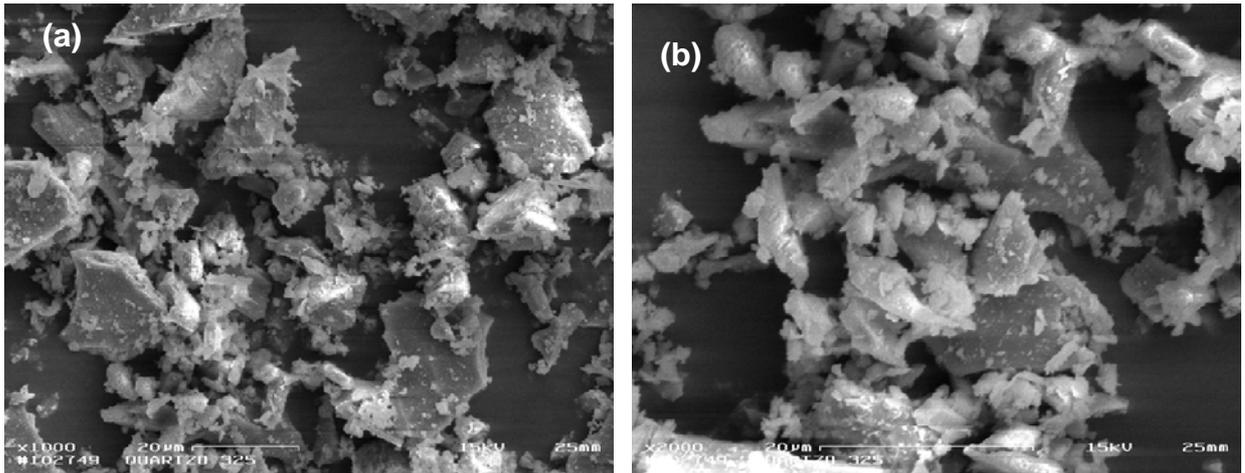
pó são maiores que as correspondentes de albita. As partículas mais finas de quartzo são maiores também que as correspondentes de albita.



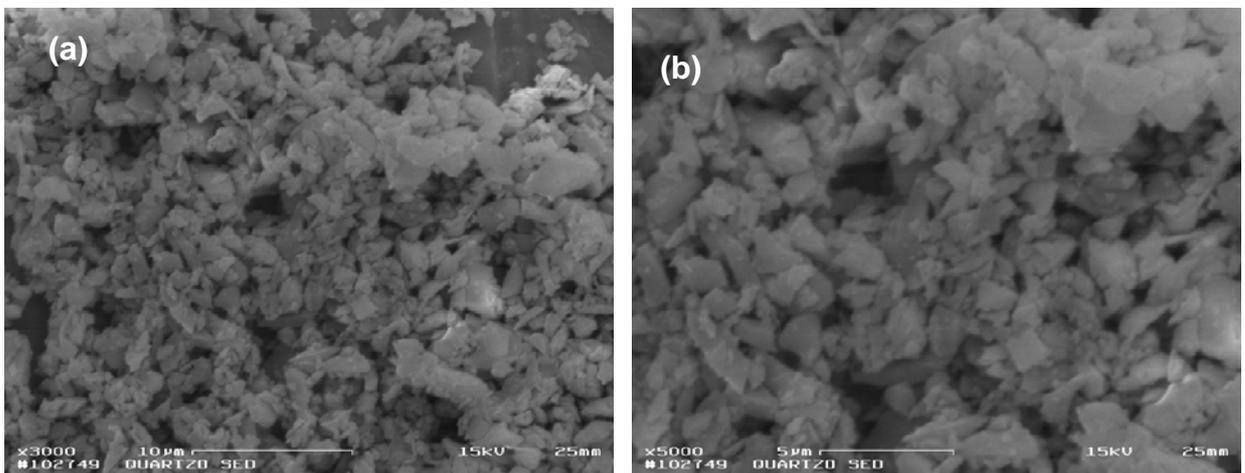
**Figura 4.6 – Morfologia das partículas de quartzo como recebido utilizado.  
(a) 1000x; (b) 2000x.**

A Figura 4.7 apresenta a morfologia das partículas do pó de quartzo 325 mesh, o qual foi chamado de quartzo médio. Este pó foi obtido após moagem do pó de quartzo assim como recebido por 6 horas e peneiramento em peneira 325 mesh. O peneiramento eliminou as partículas maiores que  $45\mu\text{m}$ . As imagens mostram claramente que a fração de partículas finas e médias aumentou bastante e é comparável ao do pó de albita. No entanto, o pó de albita possui uma fração maior de partículas mais finas. Aparentemente a albita é mais friável do que o quartzo.

A Figura 4.8 mostra a morfologia das partículas de quartzo sedimentado (quartzo fino). Este pó foi obtido após um processo de sedimentação do pó de quartzo assim como recebido. Pode-se observar que este pó exibe partículas menores que  $5\mu\text{m}$ . A grande maioria está abaixo de  $3\mu\text{m}$  e também possui partículas abaixo de  $1\mu\text{m}$ .



**Figura 4.7 – Morfologia das partículas de quartzo 325 mesh utilizado. (a) 1000x; (b) 2000x.**



**Figura 4.8 – Morfologia das partículas de quartzo sedimentado utilizado. (a) 3000x; (b) 5000x.**

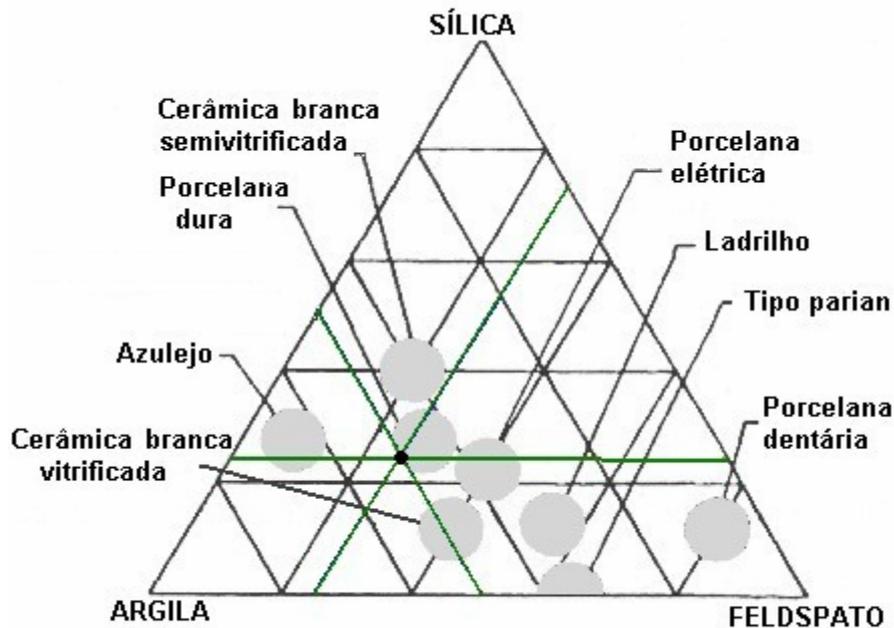
#### 4.2- Formulação das Massas Cerâmicas

A formulação de materiais cerâmicos parte do princípio de que o equilíbrio termodinâmico tenha sido alcançado. Além disso, admite-se que todas as reações ocorreram durante o processo de sinterização.

A partir das quantidades e das composições químicas das matérias-primas é possível prever quais as fases que serão formadas durante a sinterização das peças cerâmicas. Estas fases são previstas através de diagramas de equilíbrio de fases.

No presente trabalho, optou-se por trabalhar com uma formulação típica de uma porcelana tradicional. De acordo com a literatura, esta formulação utiliza 50% de caulim, 25% de quartzo e 25% de albita (Bragança e Bergmann, 2003).

O diagrama da Figura 4.9 (Morelli, 2002) mostra o ponto correspondente à massa formulada a partir das matérias-primas que foram utilizadas. Este ponto situa-se próximo à região de uma porcelana dura (chinesa).



**Figura 4.9 - Diagrama de Composições para Quartzo-Feldspato-Argila. (Morelli, 2000).**

Quatro massas foram preparadas com a mesma composição (M1, M2, M3 e M4). O método de preparação, com respeito à mistura das matérias-primas, e a granulometria do quartzo foram os parâmetros variados. Isto permitiu avaliar o efeito de uma boa e de uma má dispersão dos componentes do sistema triaxial (principalmente por parte do fundente) na resistência à flexão das peças queimadas para as massas M1 e M2. Para as massas M1, M3 e M4 variou-se a granulometria das partículas de quartzo como também descrito no item 3.4.2 (Preparação das Massas Cerâmicas). Isto permitiu avaliar o efeito da granulometria das partículas de quartzo na resistência à flexão das peças sinterizadas.

Para a porcelana estudada no presente trabalho, os óxidos majoritários e de maior interesse são  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ . Dessa forma, o diagrama de equilíbrio de fases de maior interesse é o do sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ . A Tabela 4.4

apresenta a composição química das matérias-primas (% em peso), em termos dos óxidos principais, para o sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ . A partir da composição química das matérias-primas, foi obtida a composição química da mistura final em % em peso.

**Tabela 4.4 – Principais óxidos para o sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$  (% em peso).**

Óxidos	Caulim	Quartzo	Albita
$\text{SiO}_2$	58,89	99,46	70,97
$\text{Al}_2\text{O}_3$	40,49	0,41	19,20
$\text{Na}_2\text{O}$	0,62	0,13	9,83

A composição química da mistura composta de caulim, quartzo e albita nas proporções de 50%, 25% e 25% respectivamente, em termos dos óxidos principais foi calculada, conforme mostrado nas Equações 4.1 – 4.3.

$$\% \text{SiO}_2 = 58,89 \times 0,5 + 99,46 \times 0,25 + 70,97 \times 0,25 = 72,05 \% \text{ em peso} \quad (4.1)$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = 40,49 \times 0,5 + 0,41 \times 0,25 + 19,20 \times 0,25 = 25,15 \% \text{ em peso} \quad (4.2)$$

$$\% \text{Na}_2\text{O} = 0,62 \times 0,5 + 0,13 \times 0,25 + 9,83 \times 0,25 = 2,80 \% \text{ em peso} \quad (4.3)$$

A composição química da mistura final (% em peso) em termos dos óxidos principais  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  foi convertida para (% em mol), utilizando a Equação 4.4, conforme mostrado a seguir.

$$\alpha_i = \frac{\frac{w_i}{M_i}}{\sum_j \frac{w_j}{M_j}} \quad (4.4)$$

onde  $\alpha_i$  é o percentual atômico ou molar do  $i$  – ésimo componente do sistema;  $w_i$  é o percentual em massa do  $i$  – ésimo componente do sistema;  $M_i$  é a massa atômica do  $i$  – ésimo componente do sistema, se ele for um elemento químico, ou é a massa molecular deste componente, se ele for uma substância química. Assim:

$$\alpha_{SiO_2} = \frac{\frac{72,05}{60}}{\frac{72,05}{60} + \frac{25,15}{102} + \frac{2,80}{62}} = 80,45\% mol$$

$$\alpha_{Al_2O_3} = \frac{\frac{25,15}{102}}{\frac{72,05}{60} + \frac{25,15}{102} + \frac{2,80}{62}} = 16,52\% mol$$

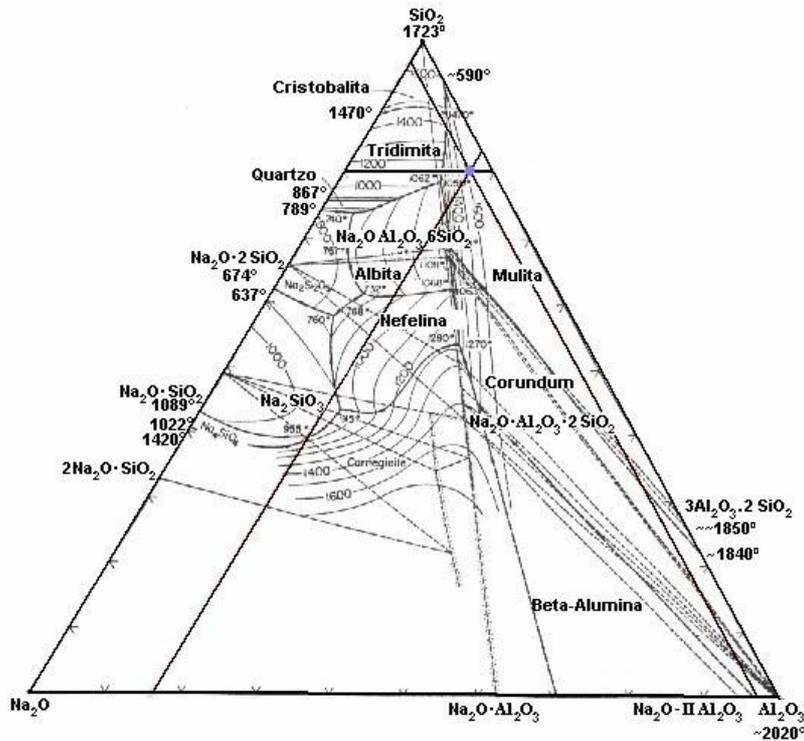
$$\alpha_{Na_2O} = \frac{\frac{2,80}{62}}{\frac{72,05}{60} + \frac{25,15}{102} + \frac{2,80}{62}} = 3,03\% mol$$

A composição da mistura das três matérias-primas caulim, quartzo e albita, naquelas proporções utilizadas, marcadas no diagrama da Figura 4.9 acabaram por definir uma composição química que pode ser marcada no diagrama de equilíbrio de fases da Figura 4.10, ou seja, a composição química da mistura constituída por 80,45% em mol de SiO<sub>2</sub>, 16,52% em mol de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 3,03% em mol de Na<sub>2</sub>O, é representada por um ponto no diagrama de equilíbrio de fases dos óxidos principais SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Na<sub>2</sub>O.

Pode-se observar que existirão em equilíbrio as fases da sílica (SiO<sub>2</sub>), mulita (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>) e do feldspato sódico (albita) (Na<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.6SiO<sub>2</sub>), pois a composição da massa cerâmica está situada no triângulo de coexistência das fases mencionadas em equilíbrio à temperatura ambiente. Provavelmente, a microestrutura será composta de partículas de quartzo e finos cristais de mulita embebidos numa matriz de silicato vítreo advindo do líquido rico em feldspato.

Existem limitações para os métodos de formulação de materiais cerâmicos. Uma limitação é o fato dos sistemas de equações nem sempre apresentarem uma solução. Isto ocorre quando uma ou mais matérias-primas não são adequadas para determinada composição. Por outro lado, o sistema pode ter infinitas soluções. Por isso, é comum a utilização do método geométrico como recurso de visualização para se verificar a possibilidade de solução. Uma outra limitação é a de considerar somente os óxidos majoritários, e não a presença de outros óxidos, ou até mesmo impurezas, que podem desviar os campos de existência das fases de interesse. Sendo assim, qualquer variação composicional, por menor que seja, faz com que o

ponto da composição formulada se desloque para outras regiões dos triângulos de equilíbrio das fases, e conseqüentemente, fases secundárias poderão estar presentes junto com a fase principal.



**Figura 4.10- Diagrama de Equilíbrio de Fases (Sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ).  
(Osborn e Muan, 1960).**

Calculou-se então a composição química da formulação obtida, a partir das análises químicas reais das matérias-primas. Com o resultado de todos os óxidos presentes na mistura final e o conhecimento prévio dos efeitos provocados por cada um deles, é possível prever algumas características do produto final. A Tabela 4.5 apresenta a composição química da massa formulada, que possui para cada um de seus óxidos a contribuição dos óxidos presentes nas matérias-primas utilizadas.

**Tabela 4.5 – Composição química estimada da massa cerâmica formulada  
(% em peso).**

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	P.F.
66,66	21,68	0,15	0,01	0,2	0,05	1,4	2,7	7,15

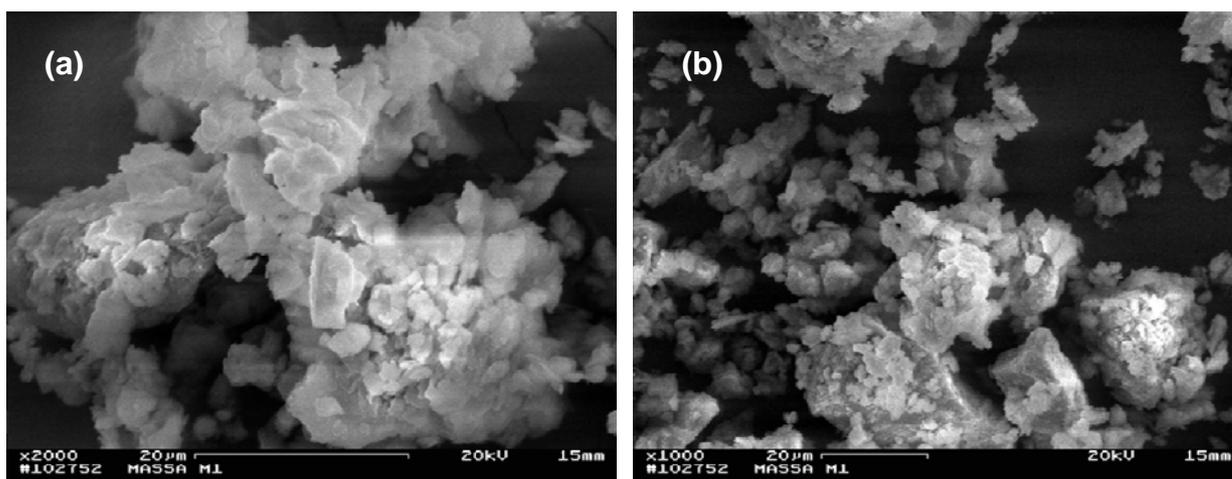
P.F. = Perda ao Fogo.

### 4.3- Caracterização das Massas Cerâmicas Preparadas

Como mencionado anteriormente, as massas cerâmicas foram submetidas a um processo de granulação que foi descrito no item 3.4.2 (Preparação das Massas Cerâmicas).

O processo de granulação a que foram submetidas as massas teve como objetivo proporcionar a obtenção de aglomerados de partículas. Estes aglomerados aumentam a compacidade das massas e proporcionam um aumento da massa específica a verde dos corpos cerâmicos prensados. Além disso, promovem a diminuição da retração de queima (Nasseti et. al., 1992). As Figuras 4.11 – 4.14 mostram a morfologia dos aglomerados obtidos após o processo de granulação para as massas M1, M2, M3 e M4.

Para a massa M1, pode-se observar a partir da Figura 4.11 que os aglomerados (grânulos) obtidos raramente se apresentam de forma individual.

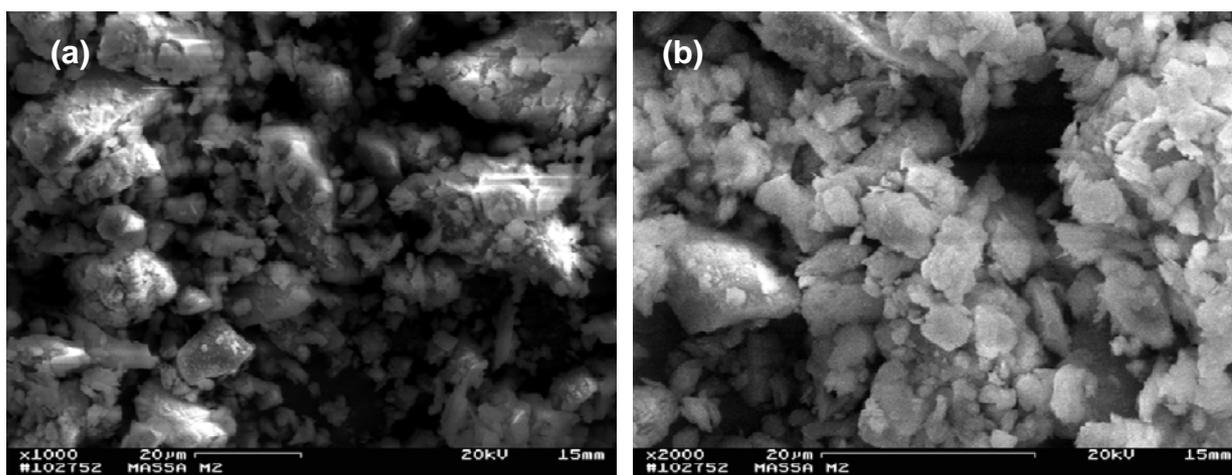


**Figura 4.11 – Morfologia dos aglomerados (grânulos) da massa M1.**

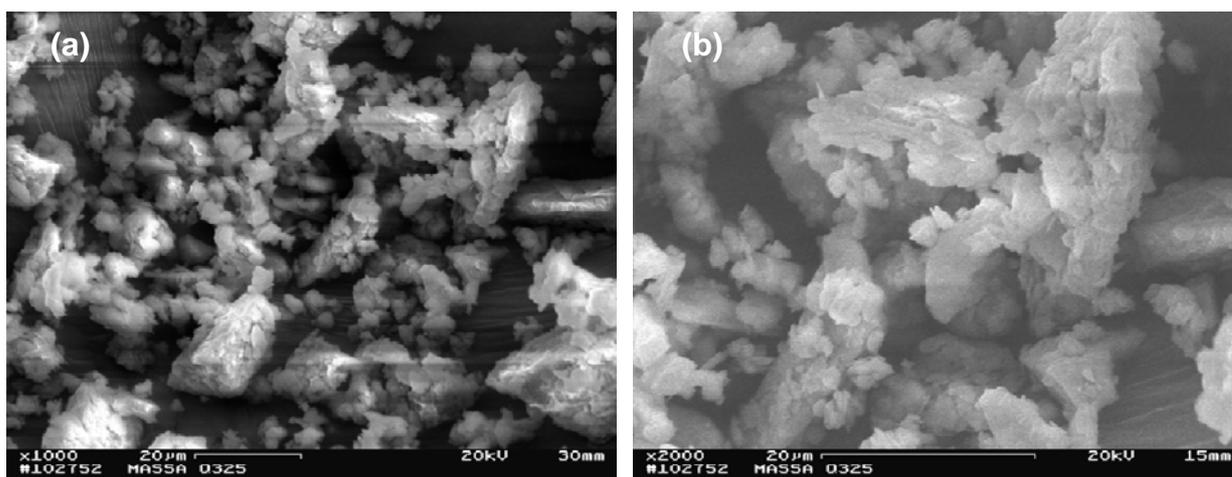
**(a) 1000x; (b) 2000x.**

A Figura 4.12 mostra a morfologia dos aglomerados obtidos após o processo de granulação para a massa M2. Como na Figura 4.11 (massa M1) não se observa aglomerados (grânulos) individuais. Mas, pode-se ver um bom aglomeramento das partículas das matérias-primas utilizadas.

Para a massa M3, também não se observa aglomerados (grânulos) individuais, mas pode-se notar um aglomeramento das partículas das matérias-primas utilizadas como pode ser observado na Figura 4.13.

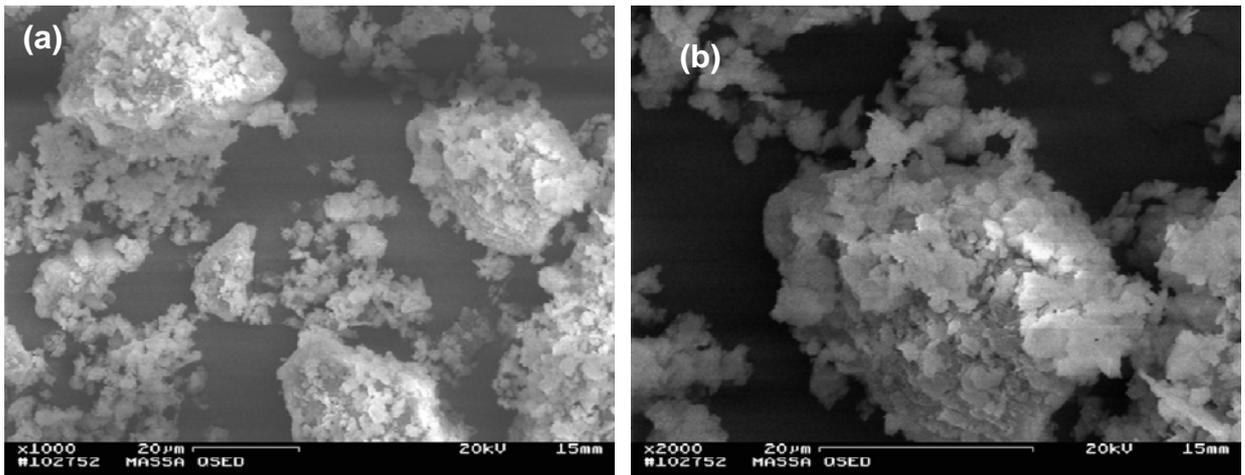


**Figura 4.12 - Morfologia dos aglomerados (grânulos) da massa M2.  
(a) 1000x; (b) 2000x.**



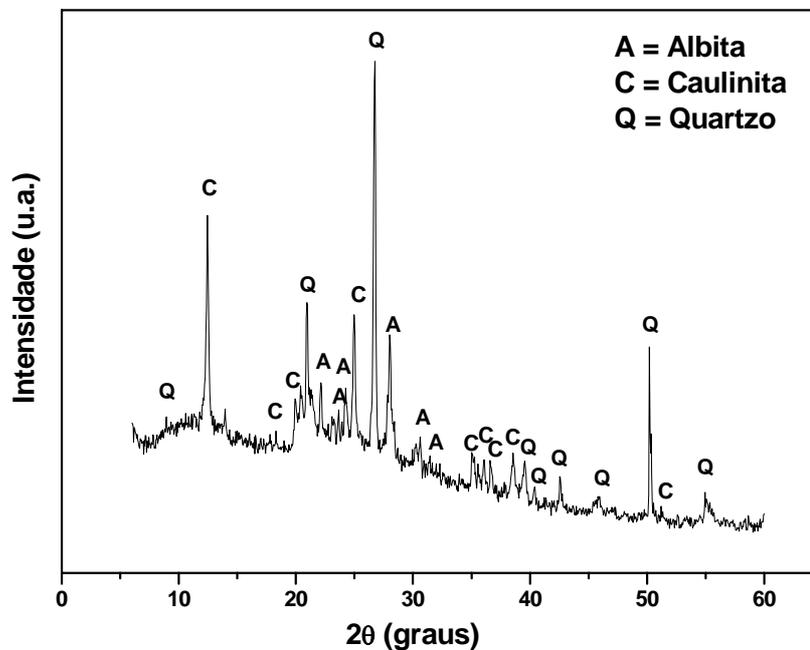
**Figura 4.13 – Morfologia dos aglomerados (grânulos) da massa M3.  
(a) 1000x; (b) 2000x.**

A Figura 4.14 mostra a morfologia dos aglomerados (grânulos) obtidos a partir da massa M4. Pode-se observar claramente os grânulos individuais. Nota-se que a forma e a superfície dos grânulos obtidos são irregulares. Neste processo de granulação os grânulos foram obtidos por aglomeração mecânica e, por isso apresentam este tipo de morfologia. Ao contrário, na preparação de massas por via úmida os grânulos são obtidos por atomização em spray – dryer e apresentam forma e superfícies regulares (esféricas) e os grânulos obtidos são ocós.



**Figura 4.14 – Morfologia dos aglomerados (grânulos) da massa M4.  
(a) 1000x; (b) 2000x.**

A Figura 4.15 mostra o difratograma de raios-x da massa cerâmica M1 formulada no presente trabalho. Verifica-se que o argilomineral predominante é a caulinita. Além da caulinita, foram identificados picos característicos dos minerais quartzo e albita.



**Figura 4.15 – Difratograma de raios-X da massa cerâmica M1.**

#### 4.4- Caracterização dos Corpos Cerâmicos Preparados

Após secagem, foi determinada a massa específica aparente ( $D_s$ ) dos corpos cerâmicos. A Tabela 4.6 mostra os resultados obtidos para a massa específica aparente ( $D_s$ ) dos corpos cerâmicos após secagem.

**Tabela 4.6 – Massa Específica dos Corpos Cerâmicos após Secagem.**

Massas Cerâmicas	$D_s$ (g/cm <sup>3</sup> )
<b>M1</b>	1,81 ( $\pm$ 0,03)
<b>M2</b>	1,80 ( $\pm$ 0,03)
<b>M3</b>	1,80 ( $\pm$ 0,04)
<b>M4</b>	1,81 ( $\pm$ 0,03)

Observa-se que os valores de massa específica após secagem permanecem praticamente inalterados para as massas cerâmicas preparadas. É muito importante que todas as amostras tenham aproximadamente a mesma densidade para fazer comparação padrão das propriedades de processamento. De acordo com a literatura (Bragança e Bergmann, 2003) o intervalo de massa específica após secagem das peças cerâmicas típicas para a fabricação de porcelana tradicional por eles estudadas ficou entre 1,77 – 1,83g/cm<sup>3</sup>. Assim, os corpos cerâmicos obtidos no presente trabalho encontram-se dentro do intervalo mencionado anteriormente como pode ser visto na Tabela 4.6.

#### 4.5- Mudanças de Fases Durante a Queima e Microestrutura Final de Porcelana Tradicional

A formação de novas fases cristalinas durante a sinterização exerce uma grande influência sobre as propriedades tecnológicas do produto final.

A sinterização das massas cerâmicas envolve uma série de reações físico-químicas que dependem da temperatura de sinterização, da natureza química e mineralógica das matérias-primas.

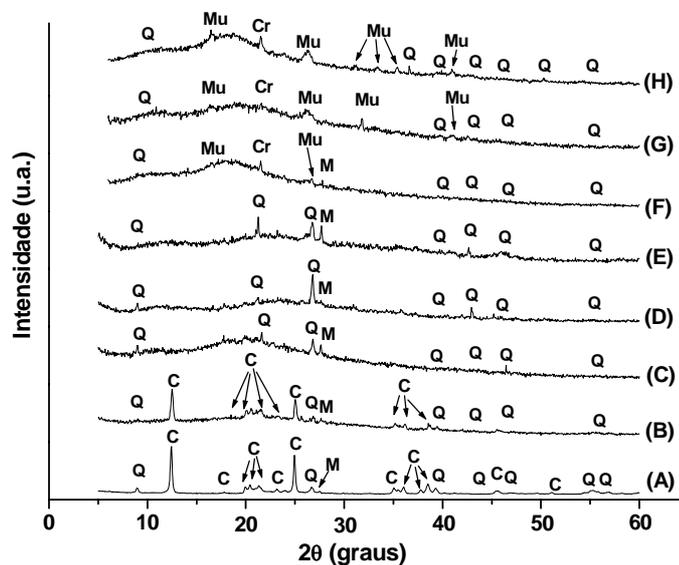
Durante a queima, algumas fases sofrem decomposição, algumas permanecem, enquanto outras são formadas. Para melhor entender o processo de sinterização e também avaliar as transformações de fases no sistema triaxial da porcelana foram realizados os experimentos descritos no item 3.8 (Sinterização dos Corpos Cerâmicos Preparados).

#### 4.5.1- Mudanças de Fases Durante a Queima das Matérias-Primas Individuais

Em temperaturas abaixo de 1000°C, cada matéria-prima sofre suas reações em um sistema independente dos outros materiais presentes na amostra.

A fase remanescente para as matérias-primas individuais e também para o sistema triaxial é o quartzo. Este, de acordo com a literatura (Bragança e Bergmann, 2001), apresenta variação polimórfica, com as transformações de inversão de quartzo de baixa ( $\alpha$ ) para quartzo de alta temperatura ( $\beta$ ), que ocorre a 573°C. As transformações de inversão são severas por que acontecem rapidamente e acompanha-se de acentuadas variações de volume. Tensões violentas são geradas, produzindo assim, microtrincas que podem levar ao trincamento da matriz ou do próprio grão. Este comportamento não foi identificado aqui, mas pode ser observado em uma curva de dilatação linear. Segundo Carty e Senapati (1998), esta variação volumétrica é de pequena consequência durante o ciclo de aquecimento devido à flexibilidade relativamente grande das partículas empacotadas na rede sendo, entretanto problemática no resfriamento.

Os resultados de difração de raios-X (DRX) das amostras de caulim puro cru e sinterizadas em diversas temperaturas estão mostrados na Figura 4.16.



**Figura 4.16- Difratograma de raios-X do caulim queimado em diversas temperaturas. (A) caulim puro cru; (B) 480°C; (C) 600°C; (D) 920°C; (E) 1030°C; (F) 1100°C; (G) 1150°C e (H) 1200°C.**

**(C = Caulinita; Cr = Cristobalita; M = Mica-muscovita;  
Mu = Mulita e Q = Quartzo).**

O caulim puro cru e o caulim sinterizado em 480°C apresentam picos característicos de caulinita, quartzo e um pico identificado como mica-muscovita.

Em 600°C, os picos característicos do mineral caulinita, já não estão mais presentes. Pode-se salientar ainda a presença de uma banda larga em torno de  $2\theta = 10^\circ$  a  $2\theta = 25^\circ$ , característica de materiais de baixa cristalinidade. Nesta transformação, a caulinita perde suas hidroxilas e transforma-se em metacaulinita. A metacaulinita mantém a forma de placas hexagonais da caulinita original. Com a perda de hidroxilas há apenas uma diminuição de cristalinidade com pequena distorção na camada octaédrica (Santos, 1989).

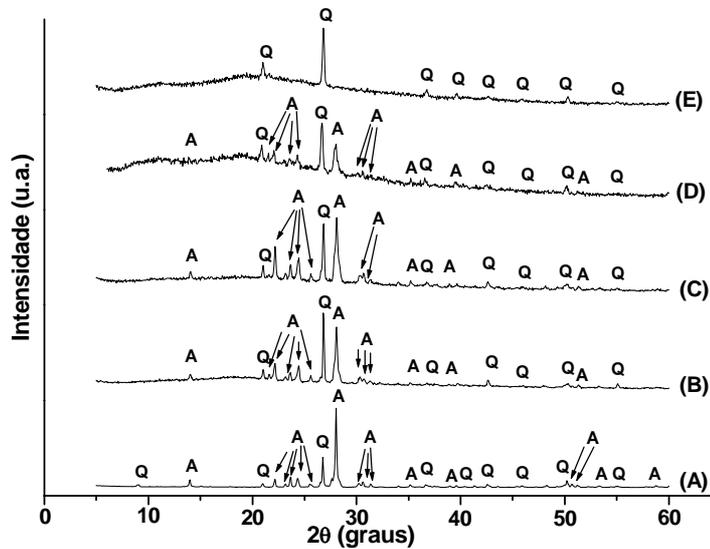
Nos difratogramas de caulim puro 920°C e 1030°C identifica-se a presença de quartzo e o pico identificado como mica-muscovita. Não foi detectada a possível formação da fase espinélio Al-Si ou  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , provenientes da decomposição da metacaulinita em torno de 980°C. A literatura apresenta discordância sobre qual destas estruturas realmente se forma (Chen et. al., 2000). A não identificação desta fase pode estar relacionada a duas possibilidades: i) a formação de pequena quantidade de fase cristalina, abaixo do limite de detecção da DRX ou ii) que esta fase formada não é cristalina (Carneiro et. al., 2003).

No difratograma de caulim puro 1100°C, ocorre o surgimento de alguns picos de baixa intensidade nas regiões características da mulita, aumentando sua intensidade em temperaturas superiores (1150°C e 1200°C). De acordo com Chen e Tuan (2001), a formação de mulita ocorre em aproximadamente 1075°C a partir da fase espinélio Al-Si. Observa-se também a presença de um pico relacionado à cristobalita. Segundo Santos (1989), cristobalita é facilmente detectável a partir de 1100°C, quando a fase espinélio Al-Si se transforma em mulita. Ainda em 1100°C, tem-se a presença de mica-muscovita.

Nos difratogramas de caulim puro sinterizado em 1150°C e 1200°C, observa-se a presença de mulita, cristobalita e picos de quartzo. O pico de mica-muscovita não está mais presente.

Os difratogramas C, F, G e H exibem uma elevação larga com máximo em  $20^\circ$  (C) e  $18^\circ$  (F, G e H). São características da existência de uma fase amorfa. Em 600°C (C), a fase amorfa em questão é a recém formada metacaulinita. Em 1100°C e acima, a fase amorfa pode ser o resultado da ação dos óxidos alcalinos presentes, dando origem a uma fase líquida.

A Figura 4.17 exibe difratogramas de amostras de albita pura crua e sinterizadas em diferentes temperaturas.



**Figura 4.17- Difratograma de raios-X da albita sinterizada em diversas temperaturas. (A) = albita pura crua; (B) = albita 1100°C; (C) = albita 1150°C; (D) = albita 1200°C e (E) = albita 1250°C. (A = Albita e Q = Quartzo).**

Pode-se observar que a albita crua apresenta picos característicos de albita e quartzo.

A albita faz uma reação eutética com a sílica amorfa livre originada da decomposição da metacaulinita em aproximadamente 1065°C. Sua fusão ocorre de maneira congruente em 1120°C, e a fase líquida gerada pela albita, de acordo com dados da literatura (Borba et. al., 1996), apresenta menor viscosidade que a fase líquida gerada pelo feldspato potássico ou microclina.

No difratograma da albita sinterizada em 1100°C, observa-se que os picos desta começam a perder intensidade, e continuam a perder em temperaturas de queima superiores, como pode ser observado nos difratogramas de albita sinterizada em 1150°C e 1200°C.

Em 1250°C, tem-se somente picos de quartzo. Nesta temperatura, percebe-se a vitrificação total da albita decorrente de sua fusão congruente. Porém, a literatura (Bragança e Bergmann, 2001) relata que a fusão da albita deveria ocorrer por volta de 1120°C. No entanto, em 1150°C e 1200°C notam-se nitidamente os picos de albita todos presentes.

#### 4.5.2- Estrutura das Matérias-Primas Individuais

Para acompanhar as mudanças microestruturais que ocorreram durante a sinterização das matérias-primas individuais (sistema uniaxial) foi realizada a análise microestrutural de algumas amostras sinterizadas em diversas temperaturas.

As Figuras 4.18 - 4.22 mostram as microestruturas de amostras de caulim puro sinterizadas em 480°C, 600°C, 920°C, 1030°C e 1200°C.

O caulim puro sinterizado em 480°C como mostrado na Figura 4.18, apresenta partículas com formato característico da caulinita (hexagonal). Pode-se observar que as partículas (plaquetas) formam pequenos aglomerados. Em 600°C, a caulinita sofre desidroxilação, transformando-se em metacaulinita. A Figura 4.19 mostra a microestrutura da amostra de caulim puro sinterizado em 600°C.

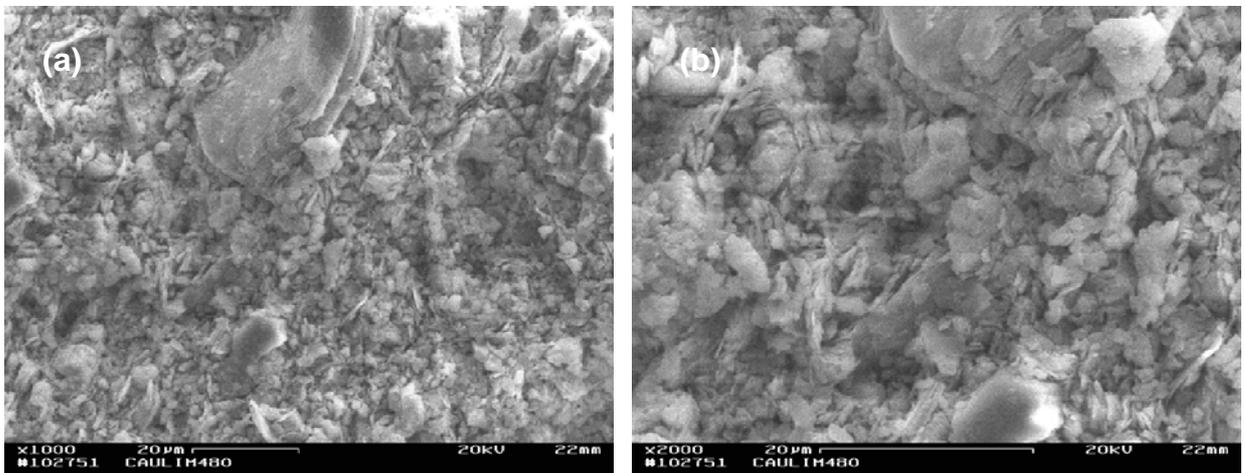


Figura 4.18 – Microestrutura do caulim puro sinterizado em 480°C.

(a) 1000x; (b) 2000x.

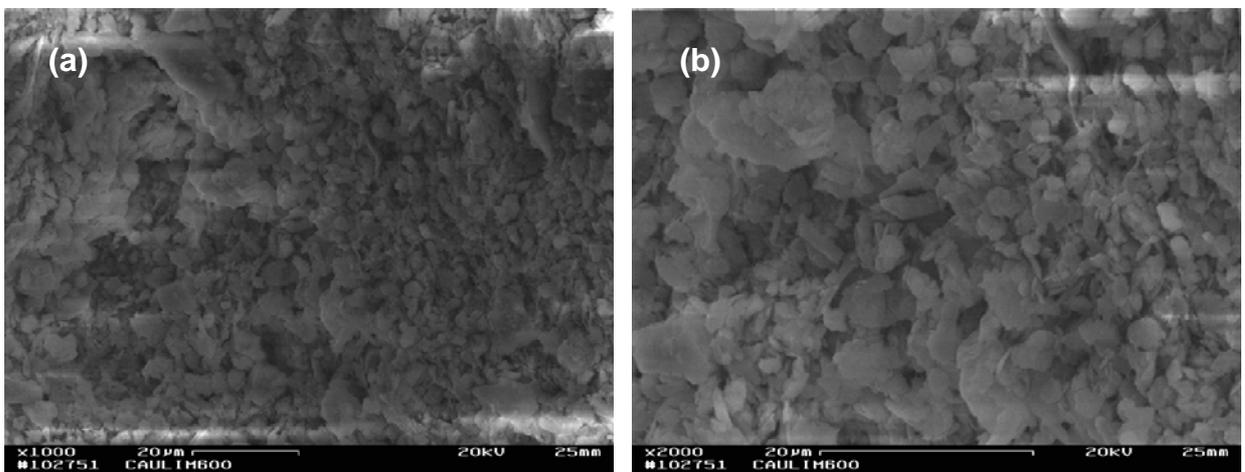
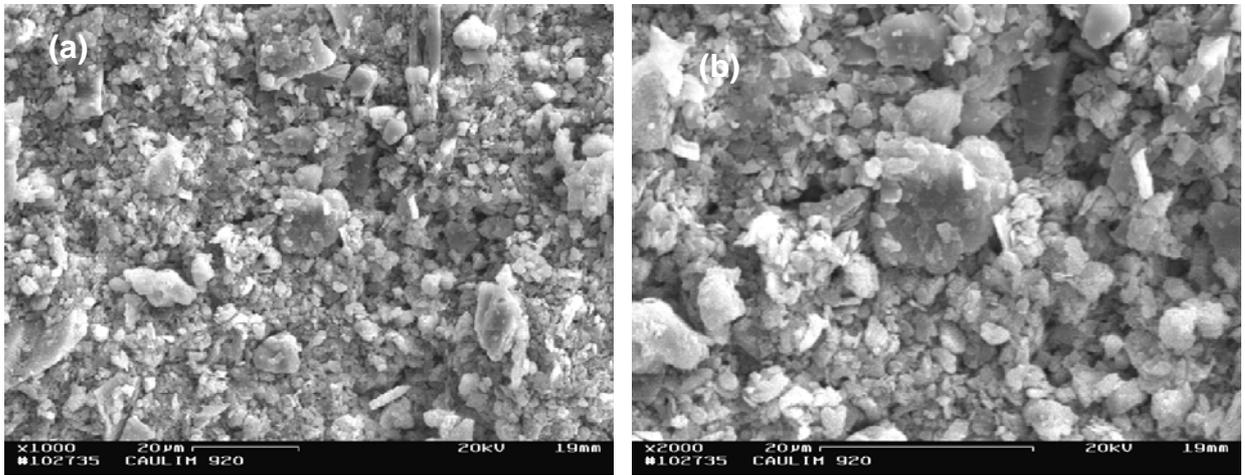


Figura 4.19 – Microestrutura do caulim puro sinterizado em 600°C.

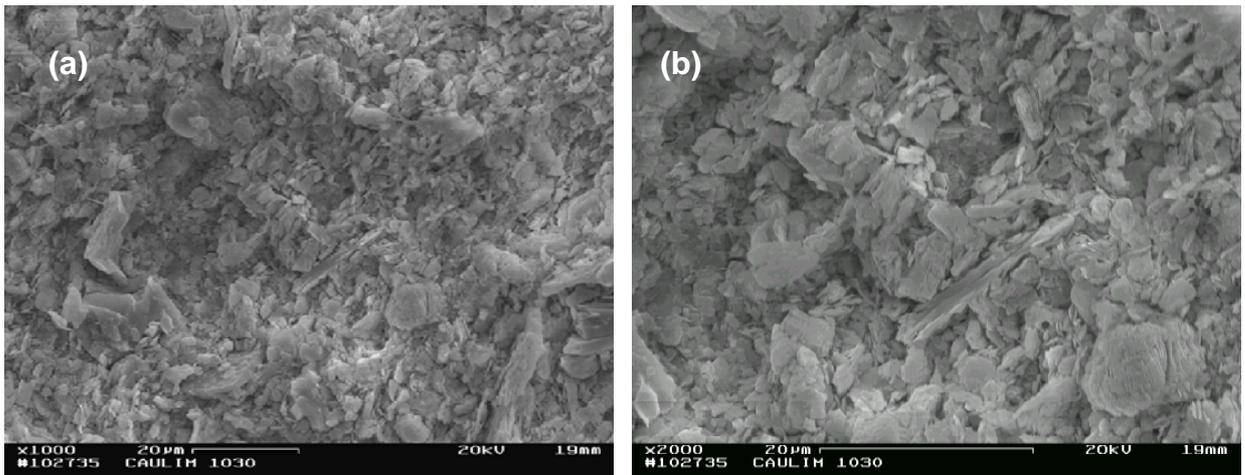
(a) 1000x; (b) 2000x.

As Figuras 4.20, 4.21 e 4.22 mostram a microestrutura de amostras de caulim sinterizado em 920°C, 1030°C e em 1200°C.



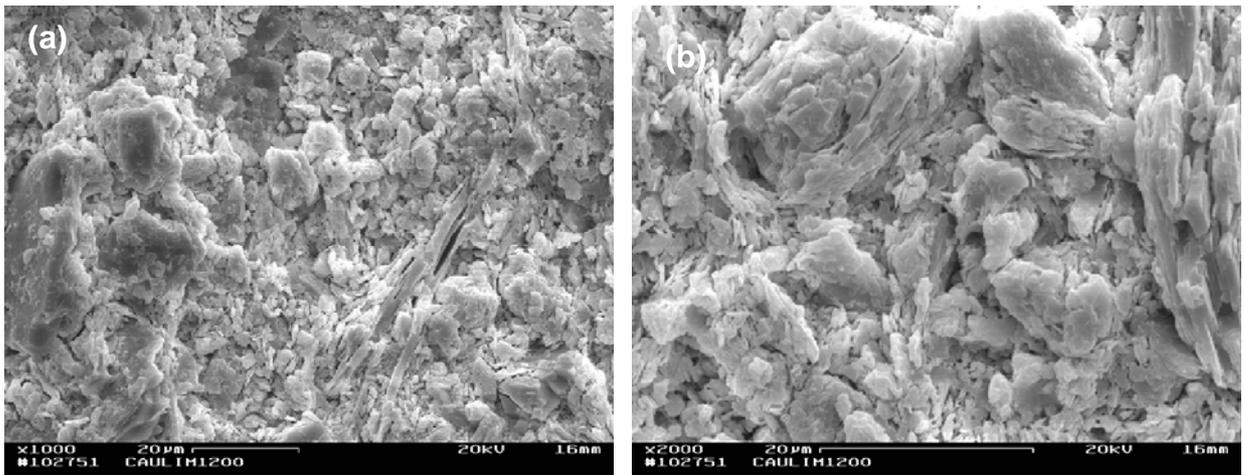
**Figura 4.20 – Microestrutura do caulim puro sinterizado em 920°C.**

**(a) 1000x; (b) 2000x.**



**Figura 4.21 – Microestrutura do caulim puro sinterizado em 1030°C.**

**(a) 1000x; (b) 2000x.**

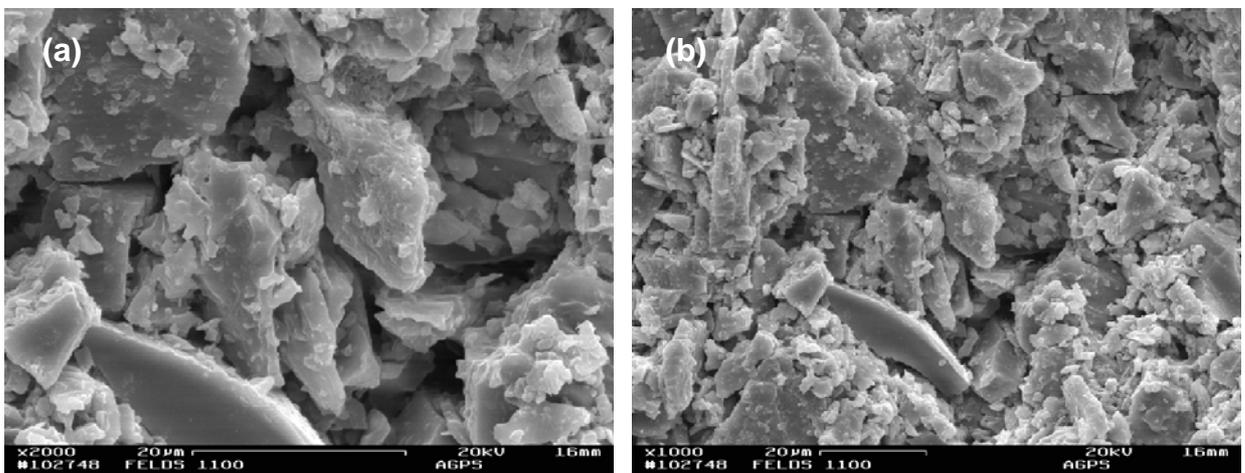


**Figura 4.22 – Microestrutura do caulim puro sinterizado em 1200°C.**

**(a) 1000x; (b) 2000x.**

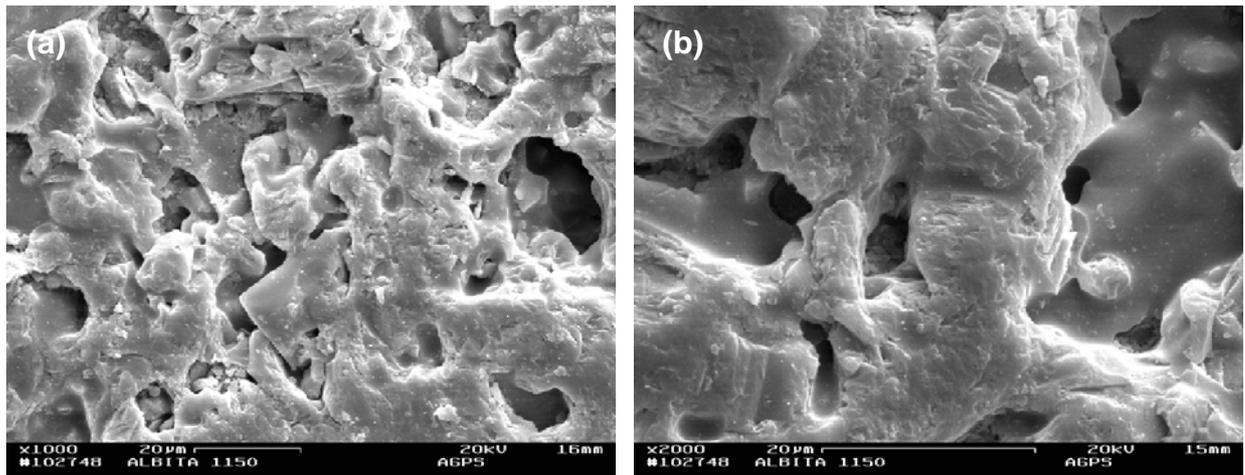
Nota-se claramente que a estrutura caminha para a densificação, quando a temperatura de queima é aumentada. A porosidade vai sendo fechada e a superfície de fratura muda de aspecto, tornando-se mais densa e menos rugosa. Segundo Santos (1989), entre 1030°C e 1200°C tem-se a vitrificação da caulinita que se inicia entre 950°C a 1225°C devido à liberação de cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ), que irá reagir com os óxidos metálicos livres, formando vidros, principalmente os alcalinos, alcalinos terrosos e ferro. Nenhum sinal claro de fase líquida é claramente visto. No entanto, segundo a difração de raios-X, existe uma fase amorfa e ela deve ser a responsável pela densificação da estrutura, especialmente de alguns locais da estrutura mais densos. Tais locais mais densos poderiam ser mais ricos em fase líquida.

As Figuras 4.23 – 4.26 apresentam a microestrutura de amostras de albita utilizada no presente trabalho sinterizadas em diferentes temperaturas.



**Figura 4.23 – Microestrutura da albita sinterizada em 1100°C.**

**(a) 1000x; (b) 2000x.**



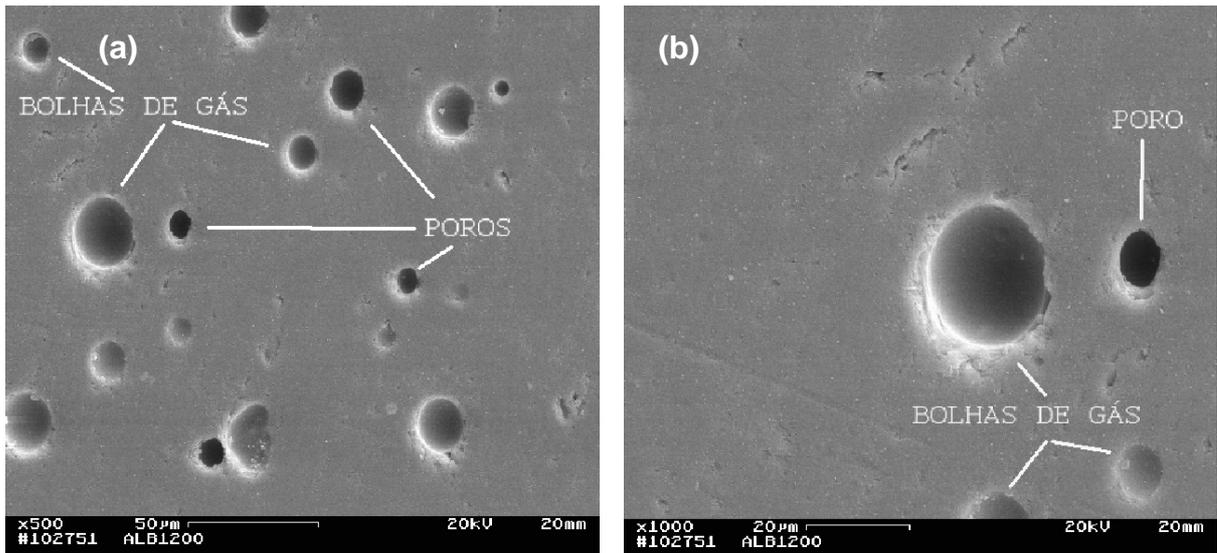
**Figura 4.24 – Microestrutura da albita sinterizada em 1150°C.**

**(a) 1000x; (b) 2000x.**

Em 1100°C (Figura 4.23) pode-se ver que as partículas de albita estão praticamente inalteradas.

Em 1150°C (Figura 4.24), percebe-se que as partículas de albita estão começando a fundir, ou seja, tem-se o início da vitrificação. Entretanto, de acordo com dados de difração de raios-X em 1150°C, ainda existem partículas de albita. Em relação à Figura 4.23 (albita sinterizada em 1100°C), a amostra de albita sinterizada em 1150°C apresenta uma microestrutura mais densa devido ao início de formação de fase vítrea. Embora já se tenha vitrificação, observa-se uma textura irregular e também poros com formato irregular.

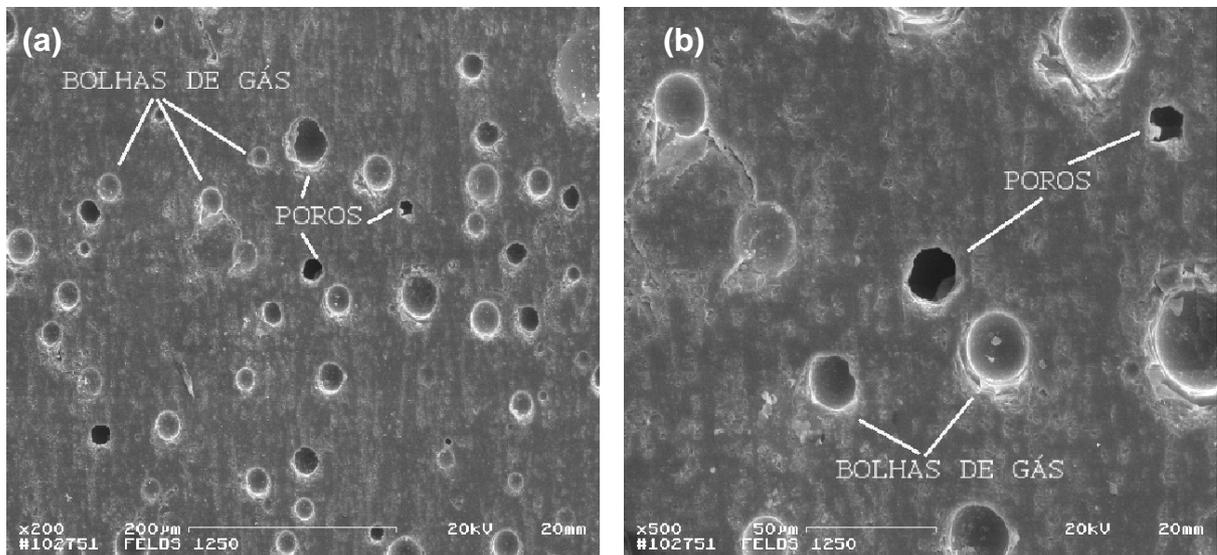
A Figura 4.25 apresenta a microestrutura de uma amostra de albita sinterizada em 1200°C. Pode-se observar uma textura bem mais regular devido ao avanço de formação de fase vítrea e poros arredondados. Provavelmente os poros com formato mais regular (arredondados) sejam resultantes do aprisionamento de gases. A estrutura está mais densa do que em temperaturas inferiores. De acordo com dados de difração de raios-X, a albita sinterizada em 1200°C ainda apresenta partículas de albita.



**Figura 4.25 – Microestrutura da albita sinterizada em 1200°C.**

**(a) 500x; (b) 1000x.**

Em 1250°C, (Figura 4.26) observa-se bolhas de gás, poros e também uma textura bem regular. Nesta temperatura, tem-se a vitrificação total das partículas de albita, conforme os dados de difração de raios-X.

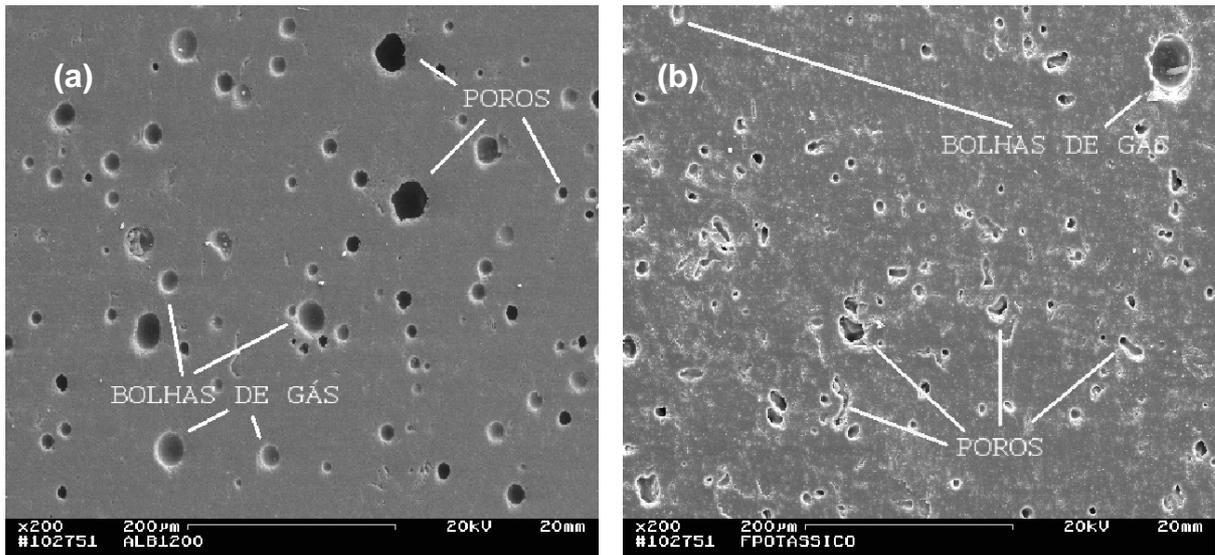


**Figura 4.26 – Microestrutura da albita sinterizada em 1250°C.**

**(a) 200x; (b) 500x.**

A Figura 4.27 mostra as estruturas de feldspatos sódico e potássico sinterizados em 1200°C. Nota-se claramente que a estrutura do feldspato potássico possui poros de formato mais irregular. Isto caracteriza um estágio menos avançado

de sinterização que pode ser causado pela menor viscosidade da fase vítrea formada pela albita.

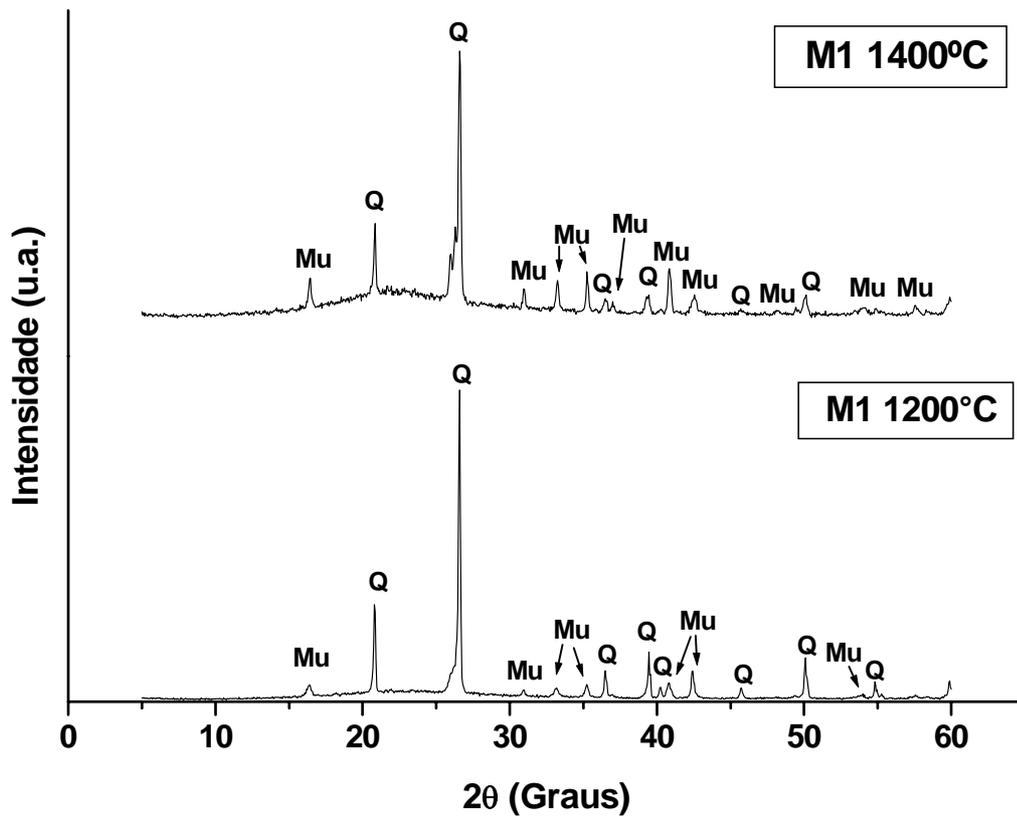


**Figura 4.27 – Microestrutura da albita sinterizada em 1200°C (200x) (a); e microclina sinterizada em 1200°C (200x) (b).**

#### 4.5.3- Mudanças de Fases Durante a Queima de Porcelana Tradicional

Para acompanhar as mudanças de fases durante o processo de sinterização da porcelana estudada no presente trabalho, além dos experimentos de difração de raios-X das matérias-primas individuais (neste caso somente caulim e albita), foram realizados também experimentos de difração de raios-X da massa cerâmica M1 em 1200° e 1400°C. Não foram apresentados os difratogramas das outras massas porque os resultados foram basicamente iguais e, também não foi apresentado o resultado em 1340°C porque optou-se por avaliar as mudanças de fases nas temperaturas de extremo (1200° e 1400°C).

A Figura 4.28 exhibe os difratogramas da massa cerâmica M1 em 1200° e 1400°C. Pode-se observar que a fase remanescente é o quartzo.



**Figura 4.28- Difratoograma de raios-X da massa cerâmica M1 sinterizada em 1200° e 1400°C.**

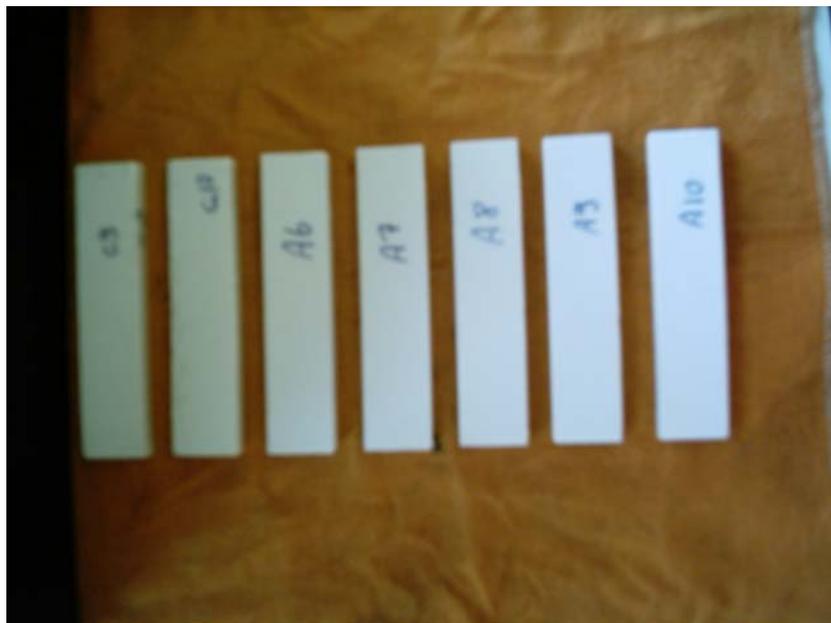
A partir dos difratogramas das matérias-primas individuais e também dos difratogramas da massa cerâmica M1 pode-se observar que:

- A mulita e o quartzo são as únicas fases cristalinas existentes.
- Os picos de difração da mulita em 1400°C são mais intensos e agudos do que em 1200°C, denotando o aumento do volume e da cristalinidade desta fase. Segundo a literatura (Carty e Senapati, 1998), a mulita pode se formar em 1075°C. O difratograma de caulim puro queimado em 1100°C já indica a presença desta fase.
- Entre 18 e 25° há uma elevação da linha de fundo da curva de difração da massa M1 para ambas as temperaturas. Esta elevação caracteriza a existência de uma fase líquida que é mais abundante em 1400°C.
- Não há sinal de cristobalita em 1200°C, assim como ocorreu para o caulim puro nesta mesma temperatura.

- Não há sinal de picos de difração de albita em 1200°C, como ocorreu com a albita pura. Isto indica a reação da albita com a sílica amorfa e/ou com o quartzo, formando a fase líquida. Esta reação, segundo a literatura (Bragança e Bergmann, 2001), ocorre em aproximadamente 1065°C.

#### 4.5.4- Microestrutura Final de Porcelana Tradicional

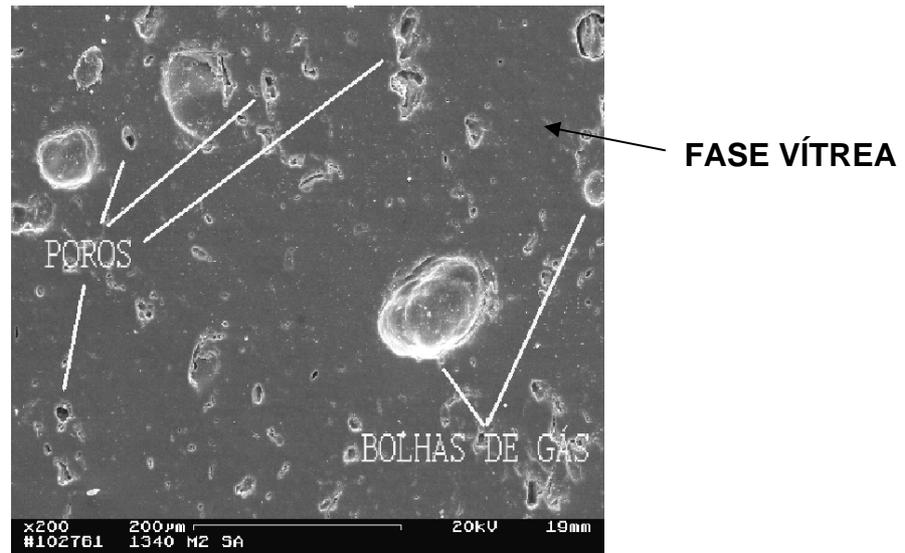
As peças de porcelana tradicional obtidas após o processo de sinterização são mostradas na Figura 4.29.



**Figura 4.29 — Peças de porcelana tradicional obtidas após sinterização.**

De um modo geral, a análise da microestrutura da porcelana obtida após o processo de sinterização revelou a presença de fase vítrea, poros, trincas, partículas de quartzo, cristais de mulita primária, cristais de mulita secundária e também os chamados anéis de dissolução em torno das partículas de quartzo.

A Figura 4.30 exhibe a estrutura de uma amostra de porcelana tradicional sinterizada em 1340°C, destacando principalmente fase vítrea, poros e bolhas de gás.



**Figura 4.30 — Microestrutura da porcelana tradicional (massa M2) sinterizada em 1340°C (200x).**

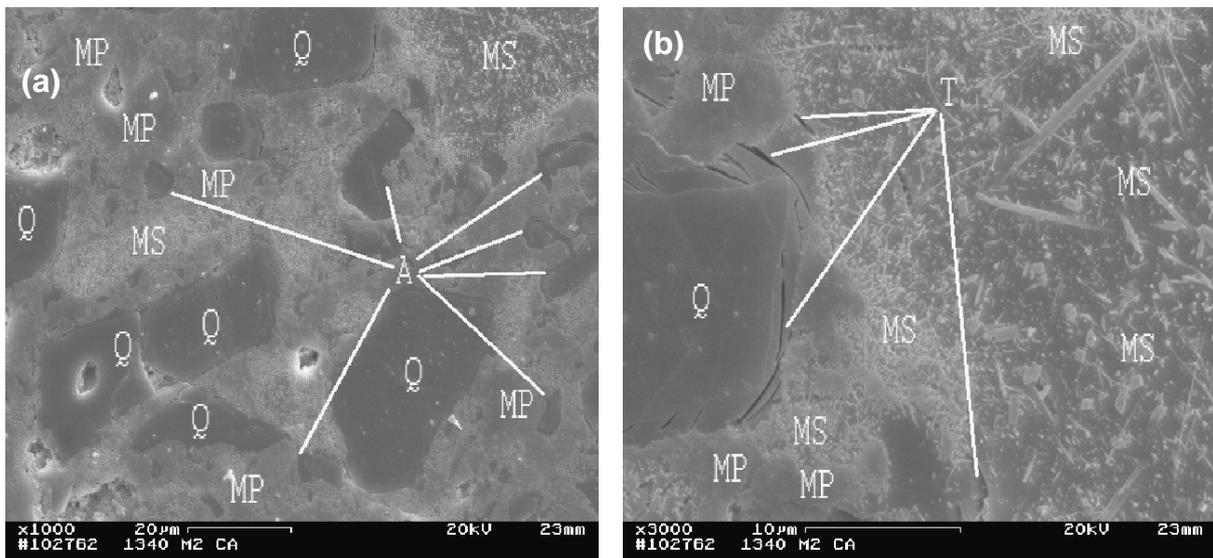
Da Figura 4.30, pode-se observar que a fase vítrea constitui a maior parte da microestrutura da porcelana. Segundo Iqbal e Lee (1999), corpos de porcelana são constituídos por mais de 60% em volume de uma matriz ou fase vítrea. Esta fase vítrea formada durante a queima preenche os poros, envolvendo e aproximando as partículas refratárias e assim, promovendo a densificação da estrutura.

Os poros observados na microestrutura de porcelanas podem ser resultado da técnica utilizada para produzi-la, ou seja, como muitas cerâmicas são consolidadas por sinterização, poros podem não ser completamente fechados. Poros também podem ser gerados pela liberação de gases (gerando porosidade fechada e aberta), em consequência da precipitação e dissolução de fases cristalinas e/ou expansão de gás nos poros (porosidade fechada). Os poros funcionam como amplificadores de tensões, tendo a capacidade de aumentar a tensão externa aplicada para valores que excedem o limite teórico, fazendo com que a estrutura se rompa em tensões externas bastante inferiores ao valor teórico, ou seja, poros podem concentrar tensões reduzindo assim a tensão de flexão necessária para causar ruptura. É relatado que poros interconectados, poros com formato irregular, poros maiores, poros mais próximos da superfície (como uma trinca) e também a quantidade de poros são fatores prejudiciais à resistência mecânica (Bragança e Bergmann, 2004).

A presença de bolhas de gás na microestrutura de porcelanas explica a redução de densidade das peças queimadas em altas temperaturas. Essas bolhas

são resultantes do fenômeno conhecido como inchamento (Ece e Nakagawa, 2002). As bolhas surgem nas regiões de feldspato devido à evolução de gases. Isto é devido a componentes que contêm grupos OH e nitrogênio. A observação de bolhas nos relictos de argila e não nos relictos de feldspato resulta da baixa viscosidade do líquido oriundo do feldspato que dá mobilidade às bolhas que podem escapar, enquanto próximo aos relictos de argila, o vidro existente é viscoso e não permite o escape das bolhas (Bragança e Bergmann, 2003).

A Figura 4.31 mostra micrografias da microestrutura de uma amostra de porcelana tradicional sinterizada em 1340°C e atacada com ácido fluorídrico (HF).



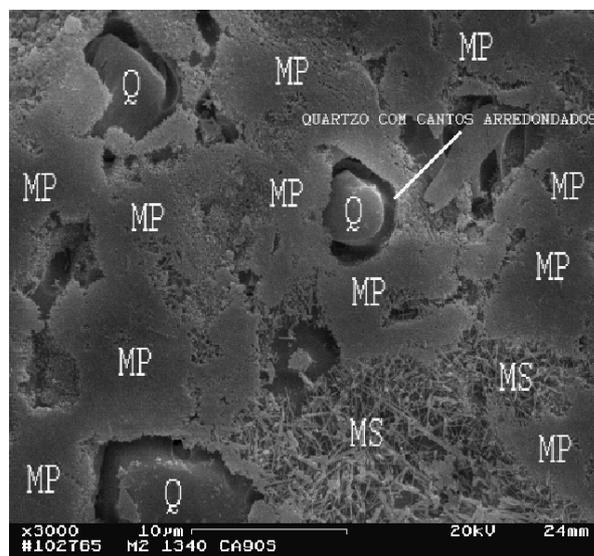
**Figura 4.31 — Microestrutura da porcelana tradicional (massa M2) sinterizada em 1340°C e atacada com ácido fluorídrico (HF); (a) 1000x; (b) 3000x. (A = Anel de dissolução; MP = Mulita primária; MS = Mulita secundária) (Q = Quartzo e T = Trincas).**

A Figura 4.31 destaca principalmente a presença de grãos de quartzo, trincas ao redor dos grãos de quartzo, mulita primária, mulita secundária e anéis de dissolução em torno dos grãos de quartzo.

Desta Figura, pode-se observar que nas interfaces entre os cristais de mulita primária e a fase vítrea (bordas dos lagos de vidro), tem-se maior quantidade de cristais de mulita secundária e, estes por sua vez, são menores. Enquanto, que em locais mais distantes (centro dos lagos de vidro), os cristais de mulita secundária são maiores e se apresentam em menor quantidade.

A presença de grãos de quartzo nas micrografias confirma que o quartzo é a fase remanescente. Em temperaturas elevadas, os grãos de quartzo dissolvem

parcialmente na fase vítrea, aumentando assim a quantidade desta. A evidência de tal dissolução pode ser vista pela presença de anéis de dissolução ao redor das partículas de quartzo na Figura 4.31 e também pelos cantos arredondados no grão de quartzo mostrado na Figura 4.32. A Figura 4.32 também apresenta cristais de mulita primária e cristais de mulita secundária.



**Figura 4.32 — Fotografia (massa M2 sinterizada em 1340°C) mostrando grão de quartzo que foi dissolvido parcialmente pela fase vítrea na microestrutura de porcelana; (3000x).**

**(MP = Mulita primária; MS = Mulita secundária e Q = Quartzo).**

Pode-se notar também a partir da Figura 4.31 que grãos de quartzo menores dissolvem mais rapidamente do que os grãos maiores. Esta dissolução é de grande importância, pois além de aumentar a quantidade de fase vítrea, ajuda a aumentar também a viscosidade desta. A dissolução dos grãos de quartzo finaliza quando a fase vítrea satura-se com sílica.

A presença de grãos de quartzo na microestrutura de porcelanas traz consigo a geração de tensões, as quais podem levar ao aparecimento de trincas devido a diferença de coeficientes de expansão térmica do vidro e do quartzo. Para porcelanas com partículas de quartzo como preenchimento (filler) e matriz vítrea feldspática, como é o caso da porcelana estudada no presente trabalho, as trincas resultantes da diferença de coeficientes de expansão térmica são circunferenciais ao redor dos grãos de quartzo, como pode ser observado na Figura 4.33.

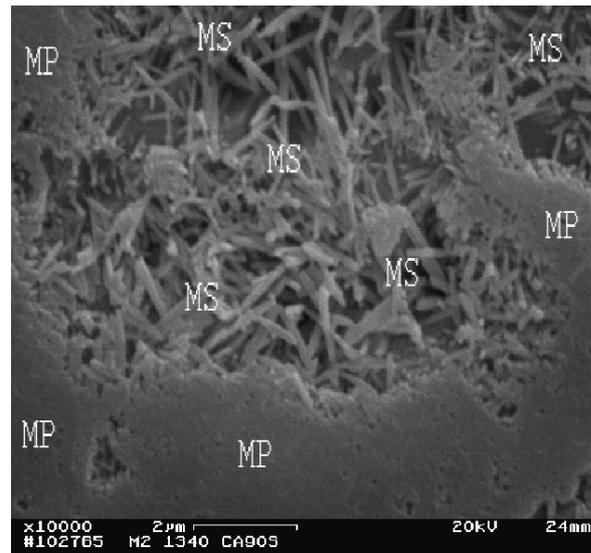


**Figura 4.33 — Fotografia (massa M4 sinterizada em 1340°C) mostrando trincas ao redor dos grãos de quartzo; (3000x).**

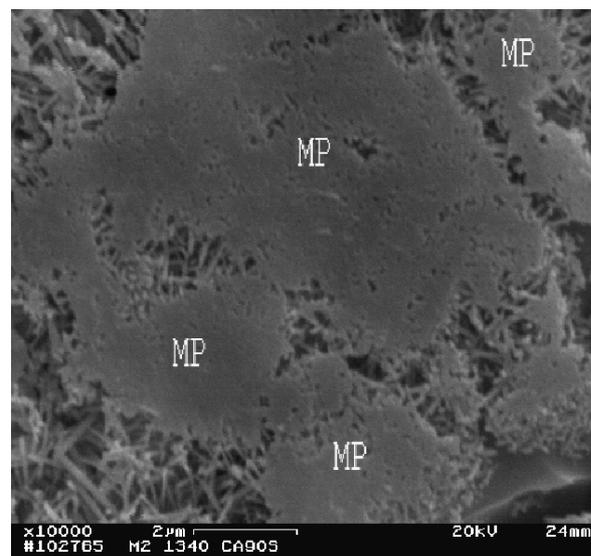
As trincas e possível interconexão de trincas geradas pela diferença de coeficientes de expansão térmica entre as partículas de quartzo e a fase vítrea são também fatores prejudiciais à resistência mecânica das porcelanas, pois, assim como os poros, as trincas podem concentrar tensões, reduzindo assim a tensão para causar ruptura.

Em estruturas de porcelanas encontram-se dois tipos de mulita. Uma é a mulita primária, que surge primeiro, a partir de relictos de caulim (ou de argila) e a outra é a secundária, que surge dentro dos lagos de fase vítrea (ditos serem relictos de feldspato) e nas interfaces entre estes lagos e relictos de caulim. A mulita primária aparece como pequenos cristais de forma cúbica, aglomerados com aparência de escamas. A mulita secundária aparece como finas agulhas de tamanhos (razão de aspecto) variáveis. Nas interfaces vidro-caulim, a razão de aspecto é menor do que nas regiões centrais dos lagos de vidro.

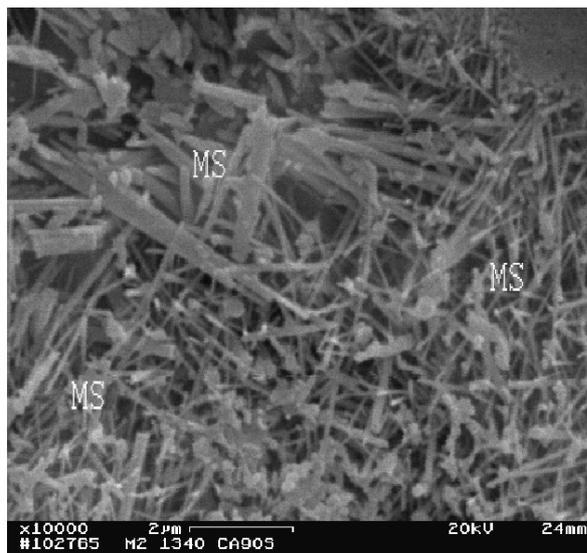
As Figuras 4.34 – 4.36 mostram os dois tipos de mulita encontrados em estruturas de porcelana.



**Figura 4.34 — Fotografia (massa M2 sinterizada em 1340°C e atacada com ácido fluorídrico (HF)) mostrando os dois tipos de mulita encontrados em estruturas de porcelana; (10000x).  
(MP = Mulita primária; MS = Mulita secundária)**



**Figura 4.35 — Fotografia (massa M2 sinterizada em 1340°C e atacada com ácido fluorídrico (HF)) mostrando mulita primária; (1000x).(MP = Mulita primária).**



**Figura 4.36 — Fotografia (massa M2 sinterizada em 1340°C e atacada com ácido fluorídrico (HF)) mostrando mulita secundária; (1000x). (MS = Mulita secundária).**

Das Figuras 4.34-4.36 pode-se notar que os cristais de mulita secundária crescem em todas as direções e se entrelaçam. De acordo com a Teoria da Mulita, este entrelaçamento dos cristais de mulita secundária é responsável pelo aumento da resistência mecânica de porcelanas.

A origem da mulita primária é uma transformação que ocorre nos resquícios ou relictos de caulim. Portanto, trata-se da decomposição de caulim, sem a influência de quartzo ou albita. Haverá uma transformação direta da metacaulinita ou através de uma fase temporária (espinélio ou alumina gama). De qualquer modo, há formação de sílica amorfa. Esta sílica amorfa, pelo menos a porção que entra em contato com a albita, juntamente com grãos de quartzo, pode influenciar o processo ao reagirem, dando origem a uma fase líquida. Em síntese, a mulita primária é originada da seqüência de reações caulinita-metacaulinita, ou seja, seus precursores são os argilomonerais.

Não há divergência com respeito à formação de mulita primária. Ela envolve somente a caulinita. Com respeito à composição desta mulita, enquanto trabalhos como Iqbal e Lee, (1999), Iqbal e Lee, (2000) e Bragança e Bergmann, (2003) apontam para uma mulita rica em alumina, outros trabalhos como Sainz et. al., (2000) e Castelein et. al., (2001) apontam para mulita pobre em alumina.

A análise microestrutural sugere que a formação de mulita secundária se dá a partir de solução e precipitação, ou seja, a mulita primária dissolve no vidro e precipita na forma de mulita secundária.

Suponha-se inicialmente que as mulitas tenham a mesma composição 3:2. Cristais de mulita primária, os menores, dissolveriam na fase líquida. Isto ocorreria porque a composição do vidro não é a composição de equilíbrio. Portanto, tenderia a dissolver mulita. O material dissolvido tende a difundir para longe. No entanto, a composição do vidro varia localmente. Em lugares em que a quantidade de alumina dissolvida, adicionada à alumina já existente no vidro de feldspato, for suficientemente alta para nuclear cristais de mulita secundária, isto iria ocorrer. O líquido em torno desse cristal nucleado voltaria a ficar pobre em alumina e receberia mais alumina dissolvida no vidro. Esta alumina seria usada para fazer crescer o cristal. Este mecanismo estabelece um fluxo de alumina da região de mulita primária para dentro do lago de vidro, o qual alimenta a formação de novos cristais de mulita secundária e seu crescimento. Como a difusão de alumina dissolvida na fase vítrea não deve ser muito alta, a concentração de alumina nas proximidades dos grãos de mulita primária deve atingir primeiro a concentração crítica para a nucleação de grãos de mulita secundária. Isto de fato é visto na estrutura da porcelana tradicional como pode ser observado na Figura 4.31.

Um ponto importante é que, analisando esta situação, chega-se à conclusão de que é mais provável que a mulita secundária seja a mulita 3:2. Trabalhos como o de Parmentier et. al., (1997) apontam que esta mulita é a mais estável, portanto ela pode ser cristalizada. Outro ponto importante é que ela é mais pobre em alumina do que a mulita 2:1 (mulita primária). Como a nucleação da mulita secundária exige que uma concentração crítica de alumina seja atingida e como a mulita 3:2 é mais pobre em alumina do que a mulita 2:1, então a concentração crítica para a nucleação da mulita 3:2 é mais fácil de ser atingida do que aquela da 2:1.

Este modelo explica também porque há mais cristais de mulita secundária na borda dos lagos de vidro e estes são menores, enquanto que há menos cristais no centro dos lagos e estes são maiores. Como a alumina, que é a fonte crítica para a nucleação de mulita secundária, é fornecida pela dissolução da mulita primária, as regiões próximas dos cristais de mulita primária (bordas dos lagos de vidro) atingem primeiro a concentração crítica. Em outras palavras, a probabilidade de locais próximos às bordas atingirem esta concentração crítica é maior do que em locais

distantes das bordas, ou seja, no interior dos lagos. Isto significa que nas bordas dos lagos surgem mais núcleos de mulita secundária do que no interior. Uma vez nucleados, os cristais competem por alumina dissolvida para crescerem. Onde há mais cristais haverá menos alumina disponível para alimentar o crescimento. Onde há menos cristais, a alumina que escapa dos cristais crescidos nas bordas é menos disputada e os cristais podem crescer mais.

Suponha-se agora o caso em que a mulita secundária seja mais pobre em alumina do que a mulita primária. O mesmo mecanismo de solução e precipitação pode ser empregado, com uma pequena alteração. A mulita primária é menos estável do que a mulita secundária. Além disso, seus cristais são muito finos. Há então uma tendência a que esta mulita se dissolva na fase vítrea.

A mulita secundária 3:2 é a mulita mais estável naquela condição de temperatura e ela cristalizará desde que a composição necessária para sua nucleação seja atingida na fase vítrea. Para tanto, o vidro deve enriquecer em alumina. Isto ocorre graças à dissolução da mulita primária. Esta alumina dissolvida difunde-se pela fase vítrea e nos locais em que a concentração crítica é atingida, há nucleação. Tudo como no caso anterior, porém com uma pequena diferença. A composição da mulita cristalizada 3:2 é diferente da composição da mulita dissolvida (mais rica em alumina). Isto significa que a nucleação de mulita secundária utiliza sílica pertencente à fase vítrea, deixando-a mais pobre em sílica. Mas a sílica pode ser repostada na fase vítrea através da dissolução do quartzo. Isto é o que ocorre. Entretanto, como pode ser visto nas estruturas da porcelana, esta restauração é demorada, visto que o quartzo dissolve, criando-se uma região vítrea muito rica em sílica ao redor das partículas de quartzo. Este anel de dissolução é muito viscoso, de modo que aquela sílica demora até se distribuir pela fase líquida, repondo os níveis iniciais de sílica no vidro de feldspato.

Vê-se que o processo de dissolução de mulita primária na fase vítrea e a precipitação da alumina dissolvida para a formação da mulita secundária é um passo essencial para os mecanismos de formação de mulita secundária. Caso haja uso de uma semente de mulita primária, a solução e precipitação é necessária para fazer a mulita secundária crescer. Caso o mecanismo seja a nucleação de um novo cristal de mulita na fase vítrea, é necessário que haja dissolução para elevar o teor de alumina na fase vítrea até um valor crítico que possibilite a nucleação de cristais de

mulita secundária. Depois, a dissolução e precipitação continuam necessárias para fazer com que os cristais nucleados cresçam.

Outro ponto importante que deve ser citado é que o processo de dissolução e precipitação consome a mulita primária, pois esta é a fonte de alumina usada na formação de mulita secundária. Isto significa que o surgimento de mulita secundária em porcelana implica na diminuição da quantidade de mulita primária. Ohya et. al., (1999) apontaram que os picos de mulita diminuíram a partir de 1400°C, sugerindo assim sua dissolução.

#### **4.6- Propriedades Cerâmicas após Queima**

Os resultados de propriedades cerâmicas dos corpos de prova após queima nas temperaturas de 1200°, 1340° e 1400°C, são mostrados na Tabela 4.7 (utilizando cinco corpos de prova para cada temperatura de patamar). Nota-se claramente que as propriedades físico-mecânicas dos corpos cerâmicos são influenciadas pela temperatura máxima de sinterização utilizada. A partir dos dados apresentados, foram elaborados gráficos de retração linear de queima (RLq), absorção de água (AA), massa específica aparente (MEA), porosidade aparente (PA) e tensão de ruptura à flexão (TRF) em cada temperatura de queima (Figuras 4.37 – 4.41).

A sinterização de porcelanas ocorre em fase líquida. O líquido é formado a partir de uma reação eutética entre a sílica amorfa livre originada da decomposição da metacaulinita e quartzo com a albita em aproximadamente 1065°C. Este líquido, por forças de capilaridade, estabelece um fluxo laminar que promove a redução gradativa do volume dos poros, eliminando paulatinamente os pontos de interconexão existentes, na porosidade, promovendo a densificação do corpo cerâmico, e também aderindo e aproximando as partículas sólidas, de modo que estas podem rotacionar, permitindo seu deslizamento e rearranjo para uma configuração mais densa. E quando solidifica, tem-se uma fase que cimenta as partículas sólidas, tendo assim, uma estrutura resistente.

Com a diminuição de volume de poros ocorre também a contração da estrutura. Assim, as medidas de retração linear e de absorção de água, uma vez que a absorção de água mede o volume dos poros interligados com a superfície da amostra, denominada de porosidade aberta, estão, portanto relacionadas. A quantidade de líquido presente na estrutura em cada instante é importante, pois

**Tabela 4.7- Propriedades cerâmicas dos corpos de prova após queima nas três temperaturas.**

<b>MASSAS</b>	<b>1200°C</b>	<b>1340°C</b>	<b>1400°C</b>
---------------	---------------	---------------	---------------

**ABSORÇÃO DE ÁGUA (%)**

<b>M1</b>	10,30 ( $\pm 0,31$ )	0,12 ( $\pm 0,02$ )	0,11 ( $\pm 0,04$ )
<b>M2</b>	10,30 ( $\pm 0,20$ )	0,11 ( $\pm 0,03$ )	0,12 ( $\pm 0,04$ )
<b>M3</b>	10,40 ( $\pm 0,72$ )	0,07 ( $\pm 0,02$ )	0,10 ( $\pm 0,03$ )
<b>M4</b>	-	0,10 ( $\pm 0,05$ )	-

**RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA (%)**

<b>M1</b>	4,34 ( $\pm 0,15$ )	10,38 ( $\pm 0,09$ )	7,77 ( $\pm 0,19$ )
<b>M2</b>	4,20 ( $\pm 0,13$ )	10,30 ( $\pm 0,26$ )	7,46 ( $\pm 0,37$ )
<b>M3</b>	4,34 ( $\pm 0,11$ )	10,55 ( $\pm 0,10$ )	7,51 ( $\pm 0,39$ )
<b>M4</b>	-	10,46 ( $\pm 0,10$ )	-

**MASSA ESPECÍFICA APARENTE (g/cm<sup>3</sup>)**

<b>M1</b>	1,96 ( $\pm 0,01$ )	2,31 ( $\pm 0,05$ )	2,10 ( $\pm 0,06$ )
<b>M2</b>	1,97 ( $\pm 0,03$ )	2,29 ( $\pm 0,04$ )	2,10 ( $\pm 0,04$ )
<b>M3</b>	1,98 ( $\pm 0,03$ )	2,29 ( $\pm 0,05$ )	2,08 ( $\pm 0,06$ )
<b>M4</b>	-	2,13 ( $\pm 0,05$ )	-

**TENSÃO DE RUPTURA À FLEXÃO (MPa)**

<b>M1</b>	19,23 ( $\pm 2,26$ )	41,65 ( $\pm 5,72$ )	27,70 ( $\pm 5,06$ )
<b>M2</b>	16,06 ( $\pm 0,50$ )	37,28 ( $\pm 4,35$ )	32,31 ( $\pm 3,12$ )
<b>M3</b>	20,14 ( $\pm 2,07$ )	44,12 ( $\pm 4,70$ )	29,17 ( $\pm 6,40$ )
<b>M4</b>	-	30,45 ( $\pm 1,55$ )	-

**POROSIDADE APARENTE (%)**

<b>M1</b>	20,88 ( $\pm 0,51$ )	0,30 ( $\pm 0,04$ )	0,24 ( $\pm 0,10$ )
<b>M2</b>	20,90 ( $\pm 0,33$ )	0,28 ( $\pm 0,08$ )	0,28 ( $\pm 0,10$ )
<b>M3</b>	21,10 ( $\pm 1,14$ )	0,18 ( $\pm 0,05$ )	0,23 ( $\pm 0,08$ )
<b>M4</b>	-	0,21 ( $\pm 0,12$ )	-

(Média de cinco corpos de prova para cada temperatura de sinterização).

codetermina a taxa de contração, a quantidade de contração que a estrutura experimenta, além de influenciar na resistência mecânica do material, visto que, se a quantidade de fase líquida ou fase vítrea gerada não for suficiente para cobrir a superfície inteira da amostra, resulta-se em uma estrutura porosa, de baixa densidade e conseqüentemente menos resistente. Entretanto, quando usada em excesso, diminui a resistência do material por ser uma fase menos resistente, podendo até provocar o colapso da forma da peça por torna-se fluida durante a queima.

Entretanto, a partir de certo estágio do processo de sinterização, o líquido formado envolve praticamente todos os poros, ainda existentes no interior do corpo, isolando-os do meio externo, dando origem à porosidade fechada do produto. Devido a alta tensão superficial deste líquido que envolve os poros, os gases existentes no interior do compacto, dispersos ao longo de seu volume, bem como os gases eventualmente formados em razão das reações que vão ocorrendo entre os componentes da massa passam a ficar aprisionados no interior do corpo, impedidos de sair. A partir deste ponto, onde os pontos de interconexão entre os poros e o meio externo deixam de existir, o fluxo laminar do líquido ou fase vítrea passa a se confrontar com o gás aprisionado nos poros.

Os gases aprisionados no interior dos poros dificultam o avanço do fluxo laminar da fase vítrea, e, à medida que este fluxo avança, a pressão dos gases aprisionados no interior dos poros aumenta devido à diminuição do volume do poro, tornando cada vez mais difícil a densificação. O aumento da temperatura, também contribui para o aumento da pressão interna dos gases, e ao mesmo tempo reduz a tensão superficial da fase vítrea, até atingir um ponto em que a pressão interna dos gases aprisionados no interior dos poros supera o valor da tensão superficial da fase vítrea, fazendo com que o volume dos poros passe a aumentar, gerando assim o fenômeno conhecido como inchamento dos poros.

Segundo Ece e Nakagawa (2002), este fenômeno se dá em altas temperaturas, gera bolhas de gás, fazendo com a porosidade fechada aumente e a densidade diminua. Eles apontam que a causa do inchamento pode ser o  $O_2$  liberado a partir da reação de  $Fe_2O_3$  para  $Fe_3O_4$ , expansão do ar aprisionado nos poros e a desidroxilação dos grupos (OH) da estrutura do cristal de caulinita que começa em aproximadamente  $500^\circ C$ , mas que ficaram presos nos poros fechados. Bragança e Bergmann (2003) também associam o aumento de porosidade fechada

em altas temperaturas com a expansão de gases nos poros e com o oxigênio liberado a partir da decomposição de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Em nenhum dos dois trabalhos foi citado a temperatura de transformação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Esta explicação necessita, no entanto, de maior embasamento, já que isto só faz sentido se houver  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  livre em quantidade significativa, uma vez que o Fe tende a ficar ligado na estrutura vítrea, formando um eutético com a sílica. Chen et. al., (2000), ao estudar a evolução microestrutural de mulita durante a sinterização de compactos de caulim apontaram que acima de  $1500^\circ\text{C}$  ocorreu diminuição de densidade em decorrência da transformação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  liberando oxigênio e gerando também poros arredondados.

Além da presença de bolhas de gás, outros fatores tais como a presença de defeitos na estrutura como poros e trincas podem influenciar as propriedades físico-mecânicas, principalmente a resistência mecânica como mencionado anteriormente.

Para avaliar o efeito da temperatura de sinterização sobre formação e distribuição espacial de fases, principalmente a fase vítrea, as massas M1, M2 e M3 foram comparadas.

Das Figuras 4.37 – 4.41 pode-se notar que, como comportamento geral, para as massas sinterizadas em  $1200^\circ$ ,  $1340^\circ$  e  $1400^\circ\text{C}$ , a tensão de ruptura à flexão, massa específica aparente (densidade) e retração linear de queima aumentam com o aumento da temperatura de queima e alcançam seus valores máximos em  $1340^\circ\text{C}$ , e a partir daí diminuem com o aumento da temperatura. Enquanto que porosidade aparente e absorção de água apresentaram os maiores valores em  $1200^\circ\text{C}$ , e em seguida diminuem com o aumento da temperatura.

Em  $1200^\circ\text{C}$  as massas cerâmicas M1, M2 e M3 apresentaram seus menores valores de tensão de ruptura à flexão, massa específica aparente e retração linear de queima e os maiores valores de absorção de água e porosidade aparente como pode ser visto nas Figuras 4.37 – 4.41. Nesta temperatura, embora já se tenha a presença de fase líquida ou fase vítrea, a quantidade desta fase ainda não é suficiente para cobrir a superfície inteira da amostra, resultando em baixa redução de volume de poros, tendo assim uma estrutura muito porosa. Isto pode ser observado pelos altos valores de porosidade aparente e absorção de água.

Como mencionado anteriormente, com a redução de volume de poros ocorre a contração da estrutura, mas como nesta temperatura ( $1200^\circ\text{C}$ ) a redução de volume de poros é muito baixa, a contração ou retração apresentada pela estrutura

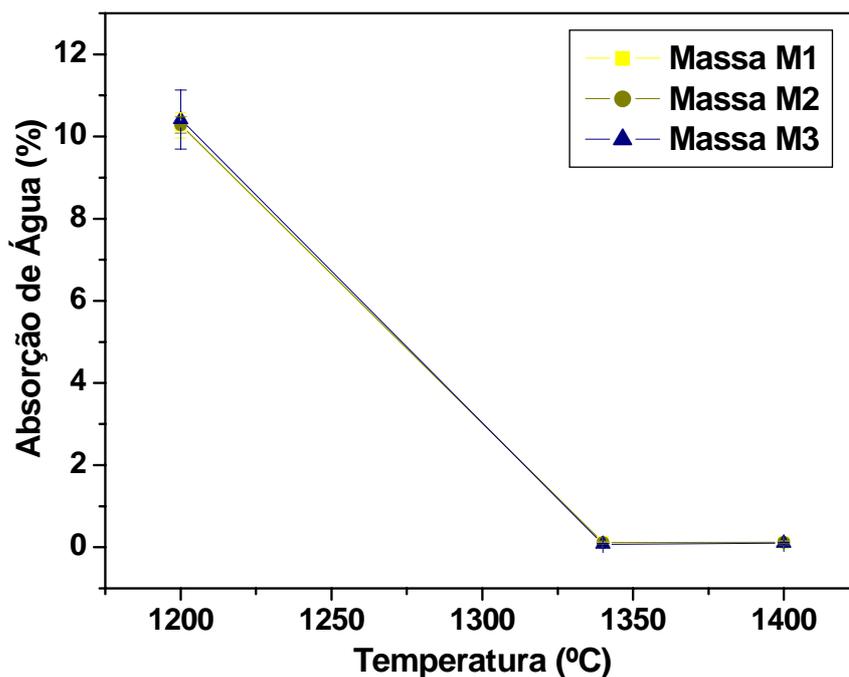


Figura 4.37 – Absorção de água das massas cerâmicas M1, M2 e M3.

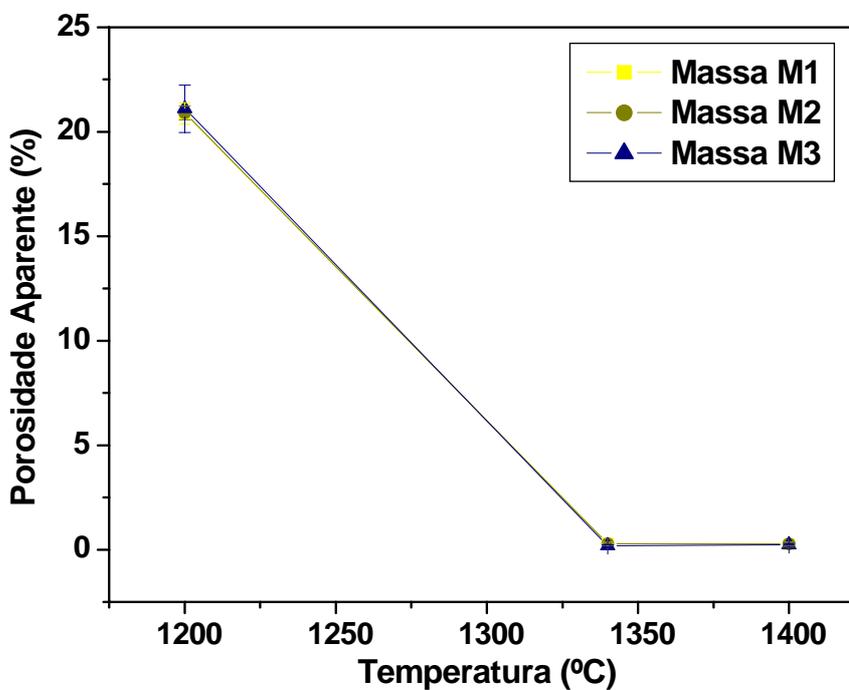


Figura 4.38 – Porosidade aparente das massas cerâmicas M1, M2 e M3.

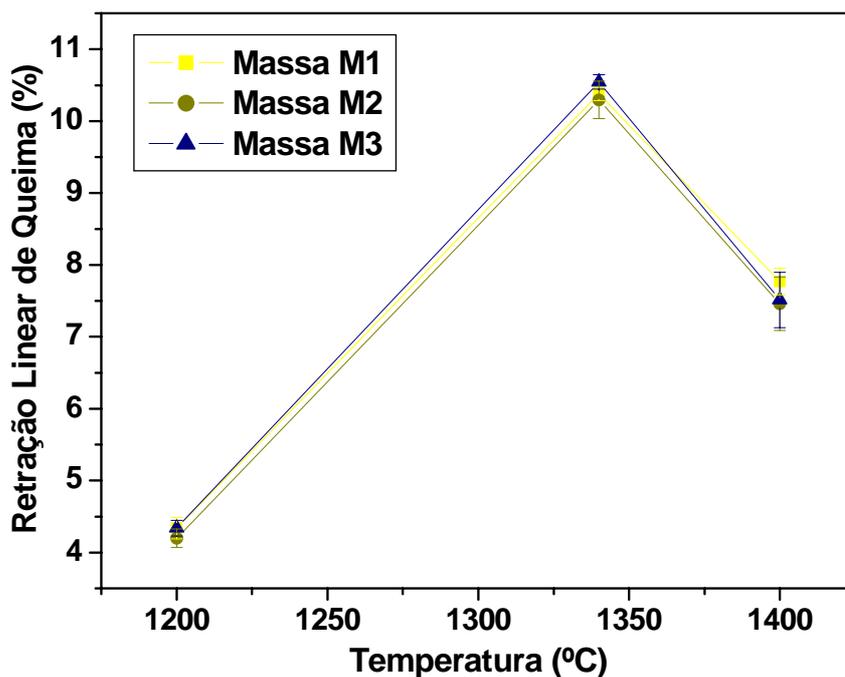


Figura 4.39 – Retração linear de queima das massas cerâmicas M1, M2 e M3.

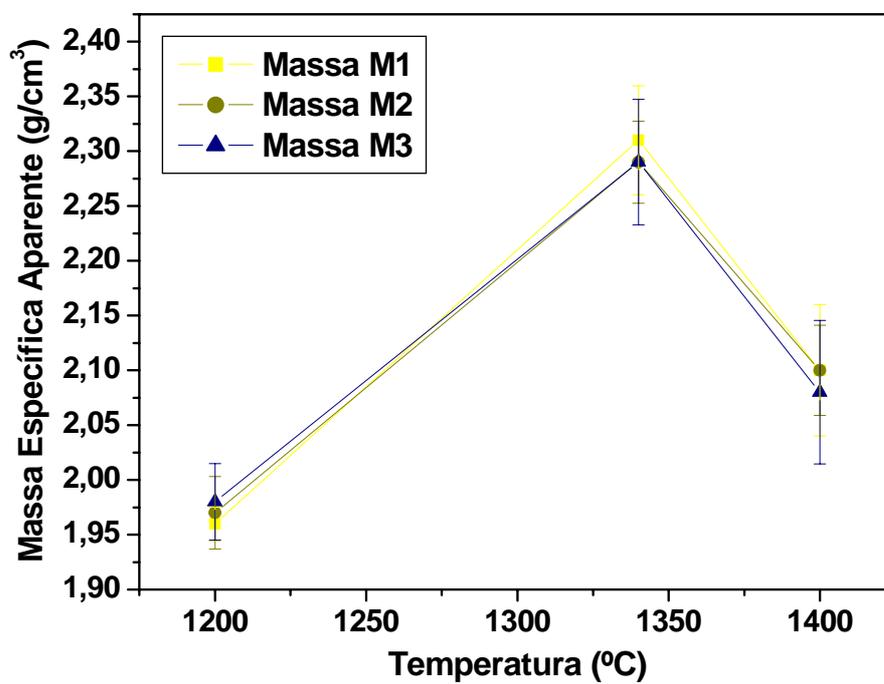
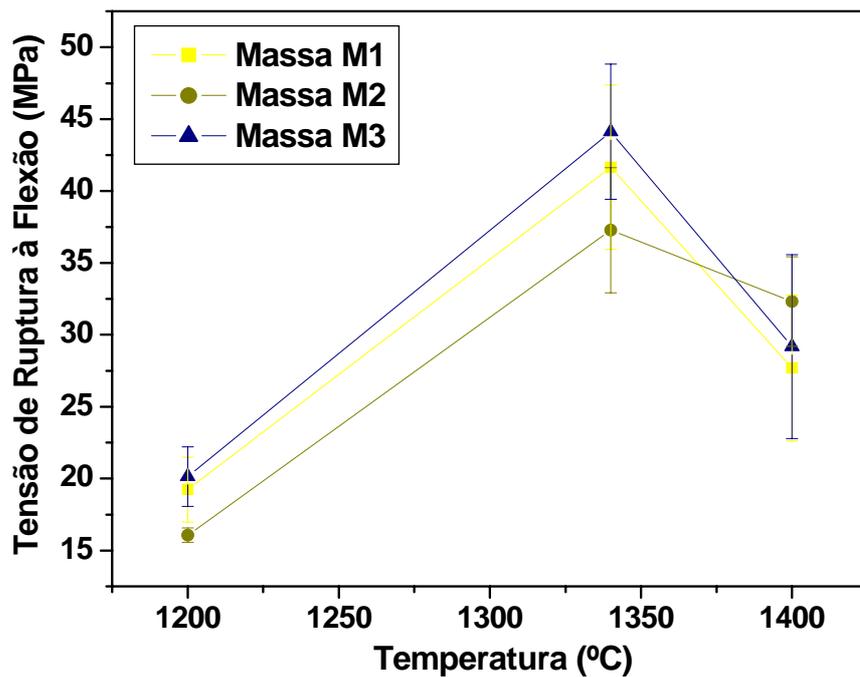


Figura 4.40 – Massa específica aparente das massas cerâmicas M1, M2 e M3.



**Figura 4.41 – Tensão de ruptura à flexão das massas cerâmicas M1, M2 e M3.**

ou corpo cerâmico também é muito baixa, resultando assim em baixos valores de retração linear de queima.

A baixa quantidade de fase líquida presente na estrutura nesta temperatura, a alta porosidade e a baixa retração linear de queima fazem com que a densificação da estrutura ou corpo cerâmico também seja muito baixa, o que resulta em baixos valores de massa específica aparente. Os menores valores de tensão de ruptura à flexão apresentados pelas massas cerâmicas nesta temperatura de queima podem ser explicados pela alta porosidade apresentada pelas massas cerâmicas, pois poros podem concentrar tensões e assim reduzir a tensão de flexão necessária para causar ruptura.

As Figuras 4.42 – 4.44 apresentam a microestrutura das amostras referentes às massas M1, M2 e M3 sinterizadas em 1200°C.

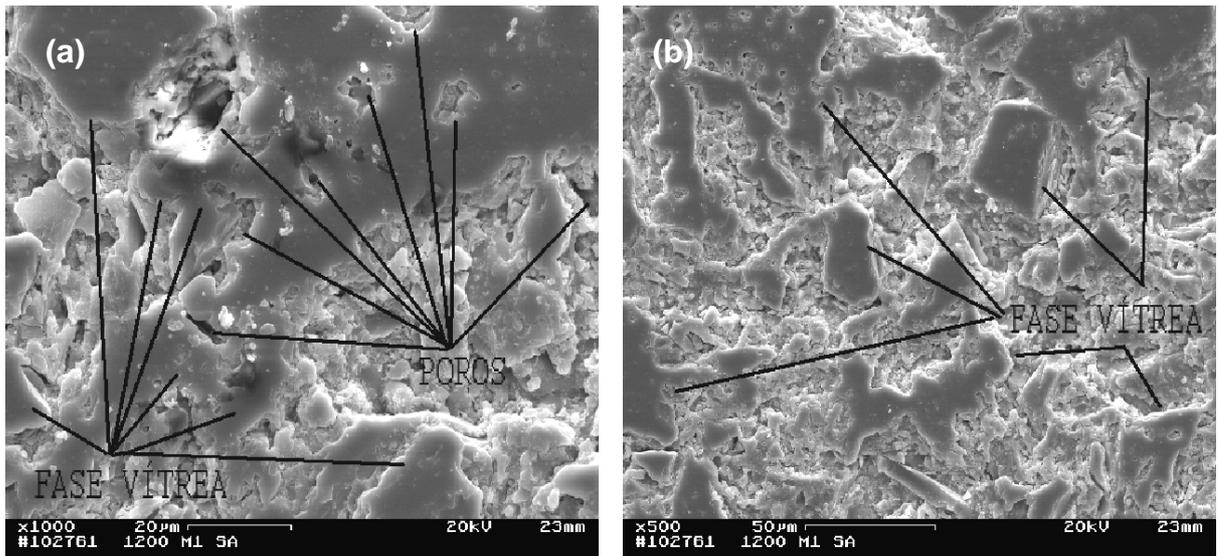


Figura 4.42- Microestrutura da massa cerâmica M1 sinterizada em 1200°C.  
(a) 500x; (b) 1000x.

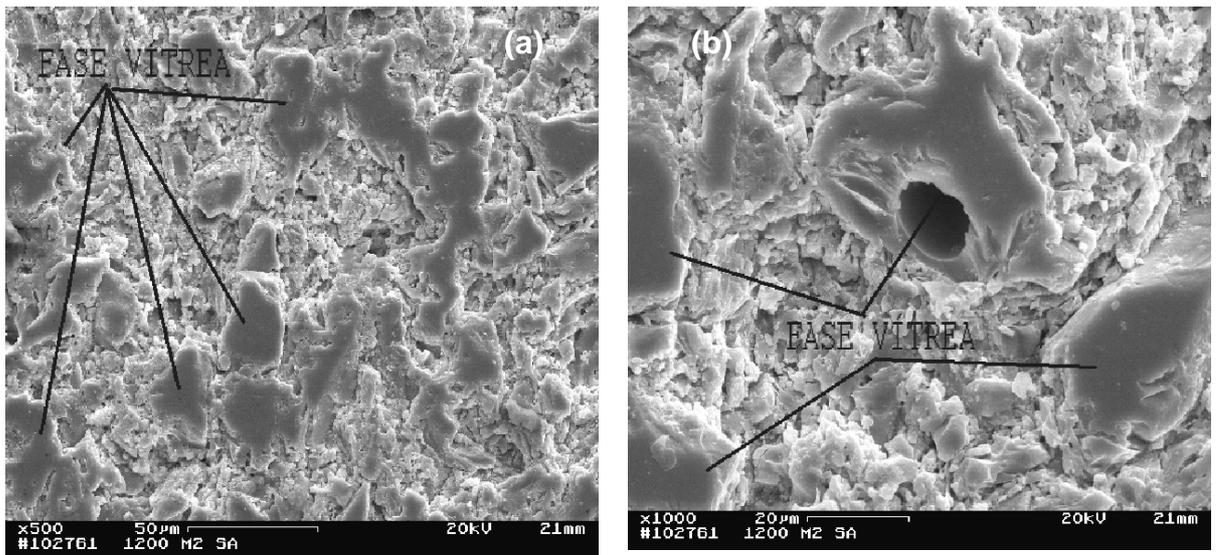
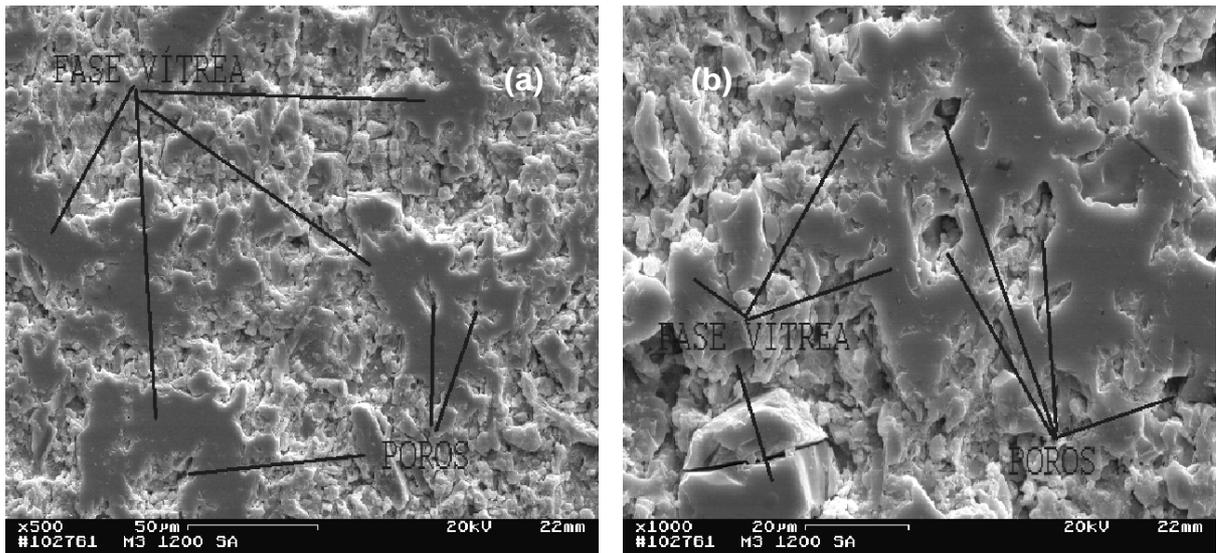


Figura 4.43- Microestrutura da massa cerâmica M2 sinterizada em 1200°C.  
(a) 500x; (b) 1000x.



**Figura 4.44- Microestrutura da massa cerâmica M3 sinterizada em 1200°C.  
(a) 500x; (b) 1000x.**

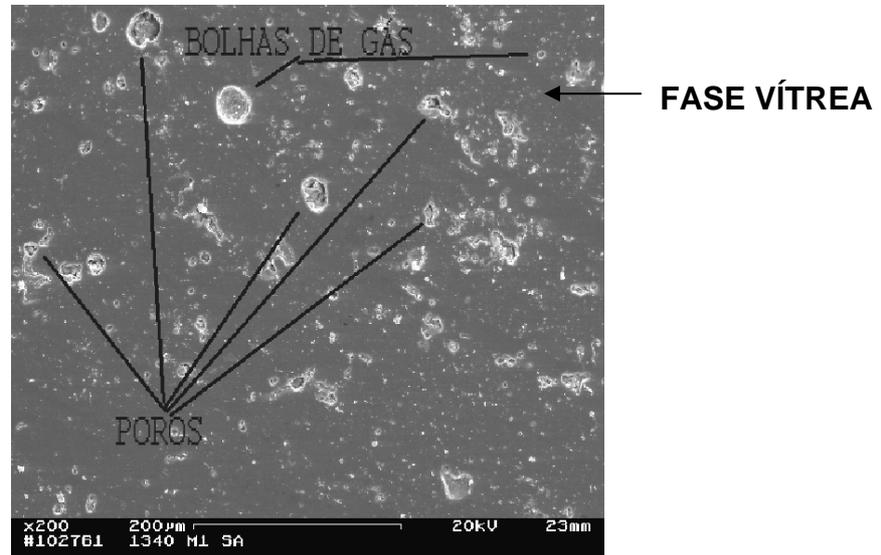
Das Figuras 4.42 – 4.44 observa-se que a quantidade de fase vítrea formada nesta temperatura de queima não é suficiente para cobrir toda a superfície da amostra, ou seja, a quantidade de fase vítrea não é suficiente para envolver todas as partículas mais refratárias da amostra. Isto está de acordo com o que foi observado através dos difratogramas da massa de porcelana tradicional sinterizada em 1200° e 1400°C. Pode-se ver uma textura ainda irregular. Uma grande quantidade de porosidade aberta existe na estrutura. Isto explica as propriedades das amostras nesta temperatura de queima particular.

Em 1340°C, observa-se um expressivo aumento na massa específica aparente, tensão de ruptura à flexão e na retração linear de queima, de modo que nesta temperatura de queima estas propriedades alcançaram seus máximos valores como pode ser visto nas Figuras 4.37 – 4.41.

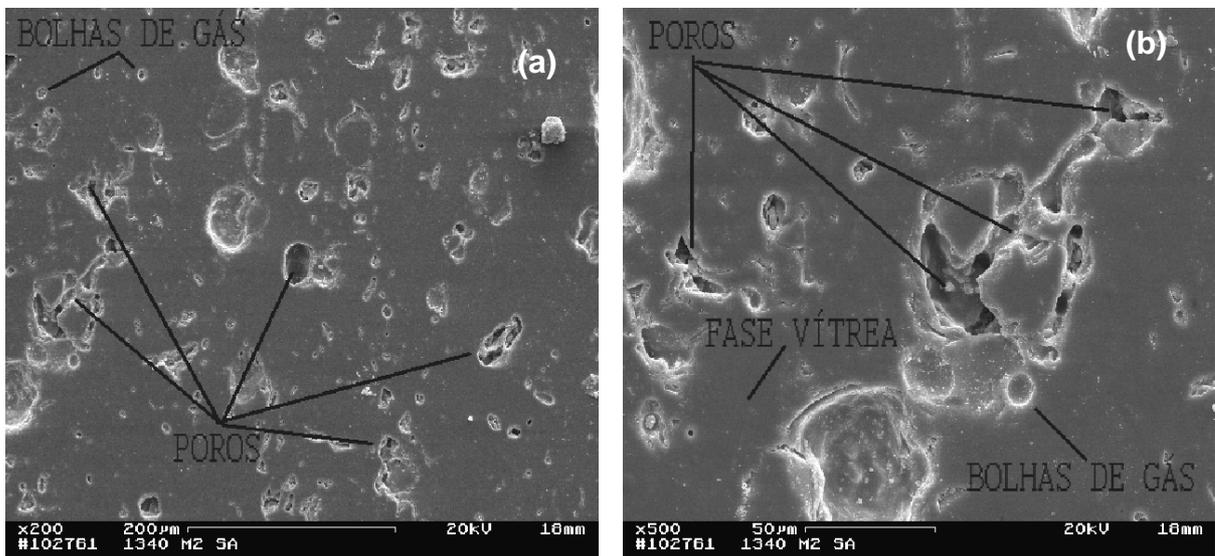
Nesta temperatura (1340°C), a quantidade de fase vítrea formada foi maior do que em 1200°C, resultando em maior redução de volume de poros e maior contração da estrutura. Isto pode ser observado pelos baixos valores de porosidade aparente, absorção de água e altos valores de retração linear de queima apresentado pelas massas cerâmicas nesta temperatura (Figuras 4.37, 4.38 e 4.39).

A maior redução de volume de poros juntamente com alta contração dos corpos cerâmicos fazem com que a densificação alcançada pelas peças seja maior que em 1200°C, alcançando seu máximo valor nesta temperatura (1340°C). A

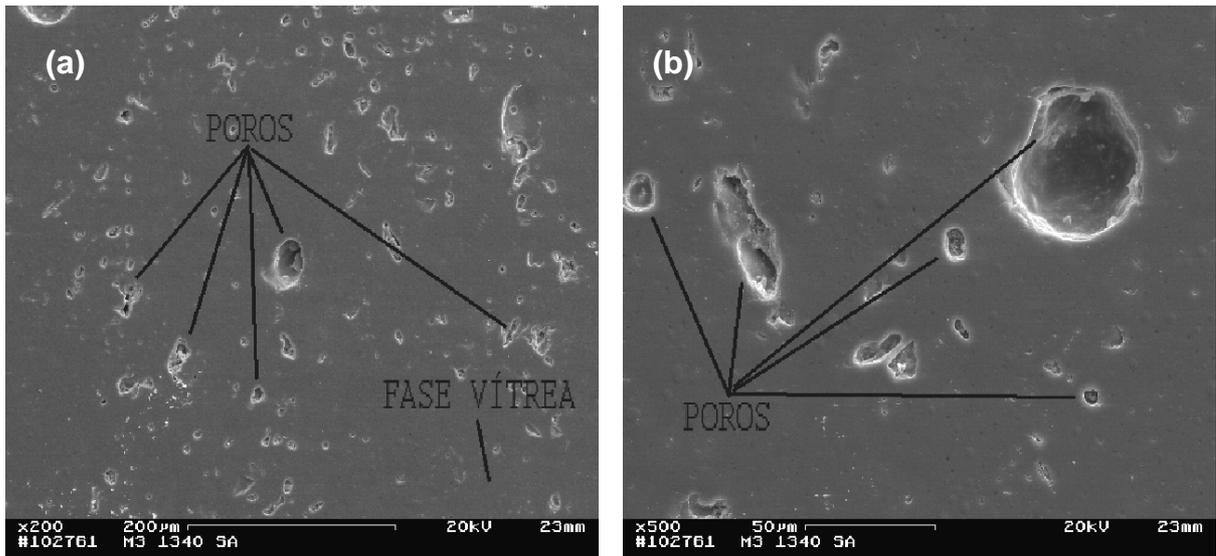
menor presença de poros na estrutura nesta temperatura de queima, resultante da maior redução de volume de poros explicam os maiores valores de tensão de ruptura à flexão alcançados pelas massas cerâmicas nesta temperatura de queima. As Figuras 4.45 – 4.47 exibem a microestrutura das amostras referentes às massas M1, M2 e M3 sinterizadas em 1340°C.



**Figura 4.45- Microestrutura da massa cerâmica M1 sinterizada em 1340°C. (200x).**



**Figura 4.46- Microestrutura da massa cerâmica M2 sinterizada em 1340°C. (a) 200x; (b) 500x.**



**Figura 4.47- Microestrutura da massa cerâmica M3 sinterizada em 1340°C.  
(a) 200x; (b) 500x.**

Nas Figuras 4.45 – 4.47, constatou-se que em 1340°C as amostras apresentam uma porosidade menor do que as amostras queimadas em 1200°C, provavelmente pela maior reação entre o líquido formado e a fase cristalina. Pode-se observar que a fase vítrea cobre a superfície inteira da amostra. O aumento da temperatura leva à geração de maior quantidade de fase líquida que posteriormente resfria em um vidro que contribui para fechar a porosidade. A menor porosidade apresentada nesta temperatura explica a diferença nas propriedades. Observa-se também a presença de bolhas de gás, resultantes da reação entre a fase vítrea e a fase cristalina e do aprisionamento de gases (Bragança e Bergmann, 2003).

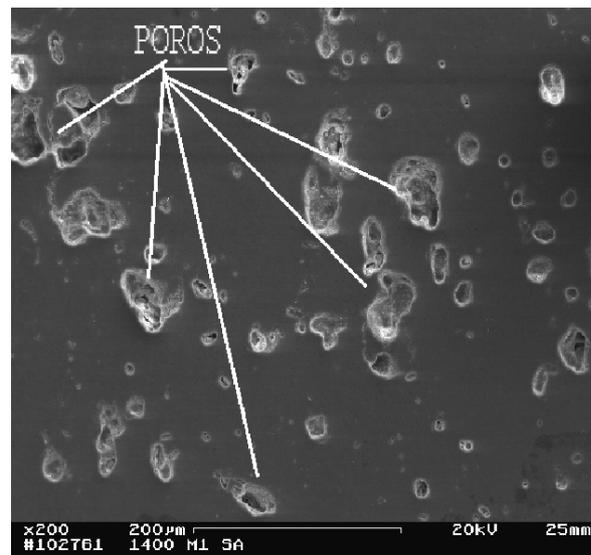
Em 1400°C, observa-se que houve uma redução nos valores de massa específica aparente, tensão de ruptura à flexão e retração linear de queima. Apesar de não se ver aumento significativo na porosidade aparente e absorção de água das peças sinterizadas nesta temperatura, provavelmente a redução nas propriedades mencionadas acima pode estar relacionada com a geração de porosidade.

Nesta temperatura houve maior liberação de gases, o que, provavelmente, levou a geração de porosidade, principalmente porosidade fechada. Segundo Bragança e Bergmann (2003), a liberação de gases gera tanto porosidade aberta quanto porosidade fechada e se dá em consequência da precipitação e dissolução de fases cristalinas. Entretanto os autores não dizem que fases cristalinas são essas.

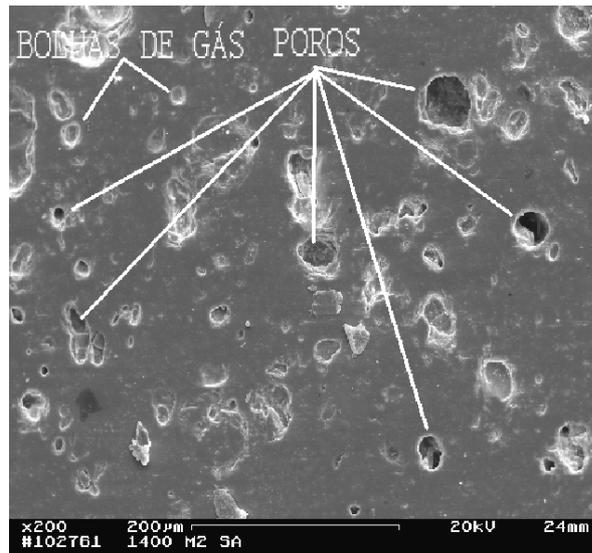
O gás aprisionado no interior dos poros se expande aumentando assim o diâmetro dos poros. Isto resulta em diminuição nos valores de retração linear de queima, pois a pressão interna dos gases aprisionados no interior dos poros passa a se confrontar com o avanço do fluxo laminar da fase vítrea. Este confronto também dificulta a densificação da estrutura resultando em queda nos valores de massa específica aparente.

A redução nos valores de massa específica aparente também pode ser explicada pela maior presença de bolhas de gás na estrutura, gerando assim maior porosidade. A maior porosidade gerada nesta temperatura e o aumento do diâmetro dos poros explicam a redução nos valores de tensão de ruptura à flexão das peças.

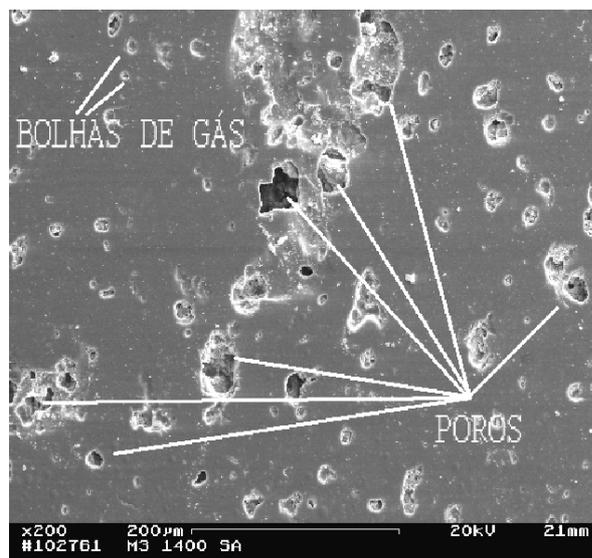
As Figuras 4.48 – 4.50 apresentam a microestrutura das amostras M1, M2 e M3 sinterizadas em 1400°C.



**Figura 4.48- Microestrutura da massa cerâmica M1 sinterizada em 1400°C (200x).**



**Figura 4.49- Microestrutura da massa cerâmica M2 sinterizada em 1400°C (200x).**



**Figura 4.50- Microestrutura da massa cerâmica M3 sinterizada em 1400°C. (200x).**

Nas Figuras 4.48 – 4.50, pode-se notar que as amostras sinterizadas nesta temperatura apresentaram um aumento na porosidade em relação às amostras sinterizadas em 1340°C. Além da maior porosidade nota-se também que o tamanho dos poros aumentou em consequência da expansão dos gases nos poros. Nesta temperatura a expansão de gases nos poros explica a deterioração da qualidade das amostras. A expansão dos gases nos poros leva a presença de poros maiores do que em temperaturas inferiores aumentando assim a porosidade fechada.

#### **4.7- Influência do Método de Dispersão nas Propriedades Cerâmicas após Queima**

A dispersão ideal das massas seria aquela em que, retirando pequenas amostras delas e medindo-se suas composições, não importando o quão pequenas fossem tais amostras, a composição seria sempre a mesma e igual à composição nominal da massa. Isto implica em que, principalmente o fundente usado deveria estar homogeneamente distribuído entre as partículas das demais matérias-primas.

Para verificar a influência do método de dispersão, foram comparadas as massas cerâmicas M1 e M2. A massa M2 foi preparada utilizando a mistura manual das matérias-primas, chocoalhada em recipiente plástico durante cinco minutos, ao invés de mistura em moinho, que foi o procedimento padrão utilizado neste trabalho. A dispersão é importante porque para que a densificação ocorra por toda a estrutura é necessário que o líquido esteja presente através de toda a estrutura. Caso haja má dispersão, alguns locais serão mais ricos em líquido e outros locais serão pobres em líquido. Logo, algumas regiões irão densificar enquanto outras regiões terão uma densificação de forma bem reduzida. Os resultados são exibidos nas Figuras 4.51 - 4.55.

Considerando-se as barras de erro não é possível apontar com rigor o efeito do procedimento de dispersão sobre a massa específica aparente, retração linear de queima, porosidade aparente e absorção de água. Entretanto, pode-se notar que a tensão de ruptura à flexão é negativamente afetada em 1200° e em 1340°C, pois a massa misturada em moinho (M1) apresenta valores de tensão de ruptura claramente superiores aos da massa misturada manualmente (M2). A massa M2 deve apresentar regiões mais ricas em líquido e outras mais pobres em líquido. Algumas destas regiões, provavelmente algumas mais pobres em líquido devem apresentar baixa resistência. Este tipo de região será o elo fraco da estrutura, a responsável pela diminuição da resistência à flexão das amostras. Entretanto, esta dispersão dos valores locais de concentração de líquido não afeta tão significativamente os valores médios de volume de porosidade (absorção de água), massa específica aparente, porosidade aparente e retração linear de queima, em comparação à tensão de ruptura à flexão.

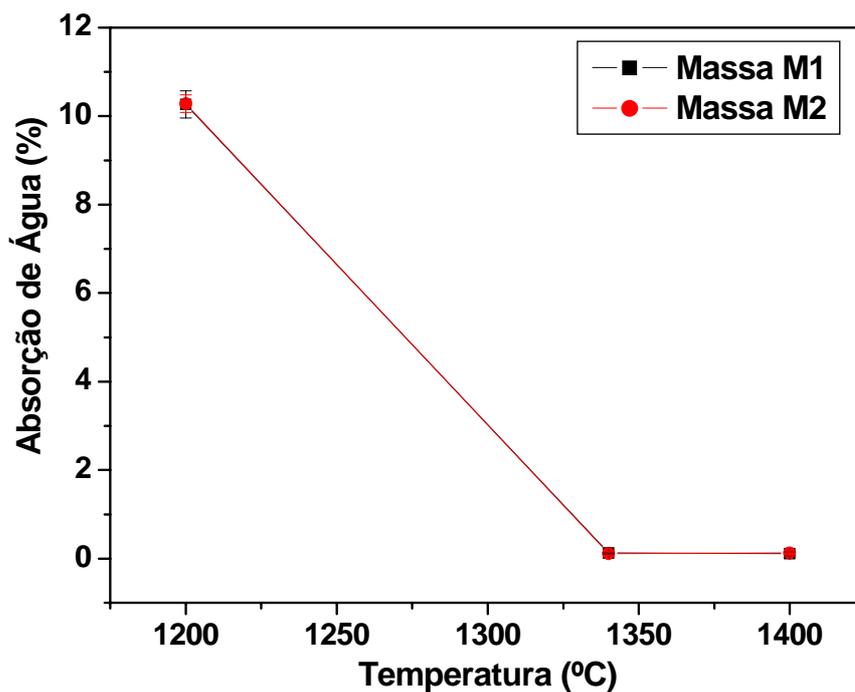


Figura 4.51- Absorção de água das massas cerâmicas M1 e M2.

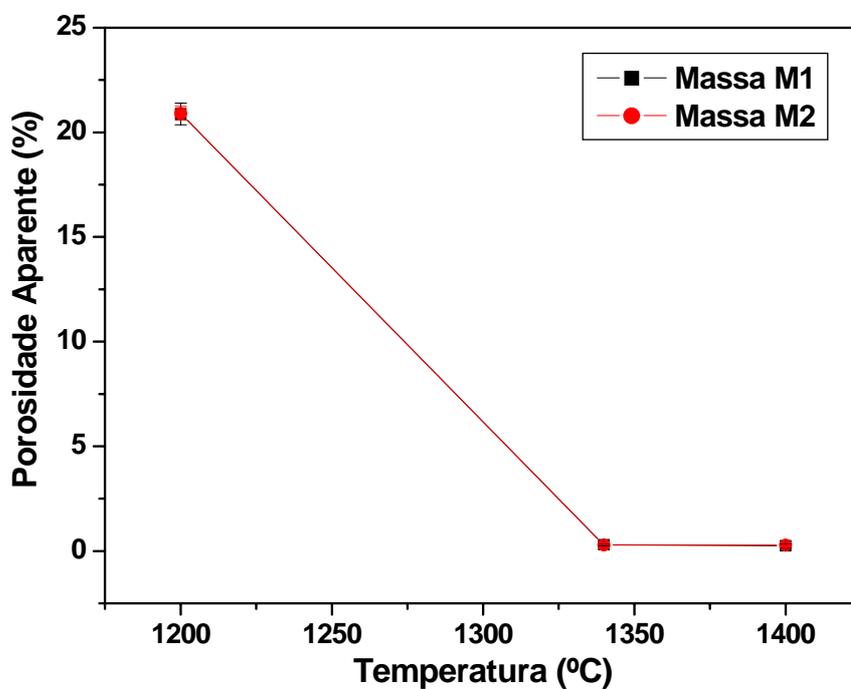


Figura 4.52- Porosidade aparente das massas cerâmicas M1 e M2.

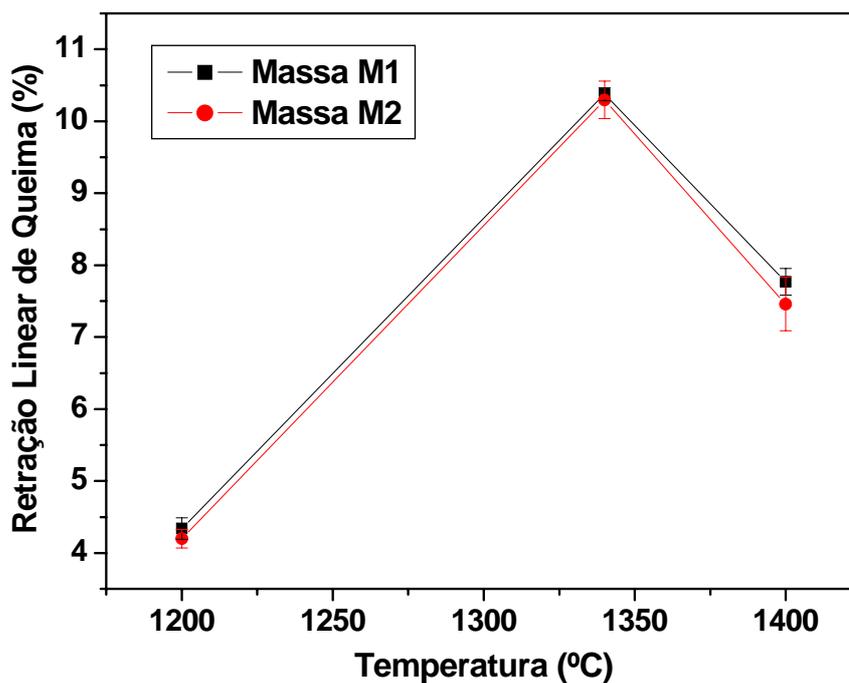


Figura 4.53- Retração linear de queima das massas cerâmicas M1 e M2.

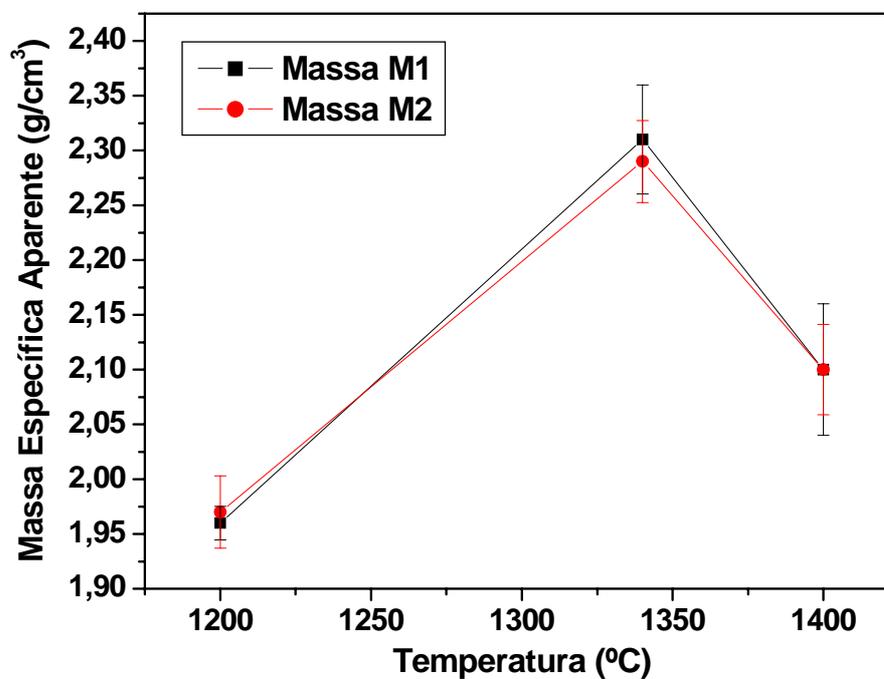


Figura 4.54- Massa específica aparente das massas cerâmicas M1 e M2.

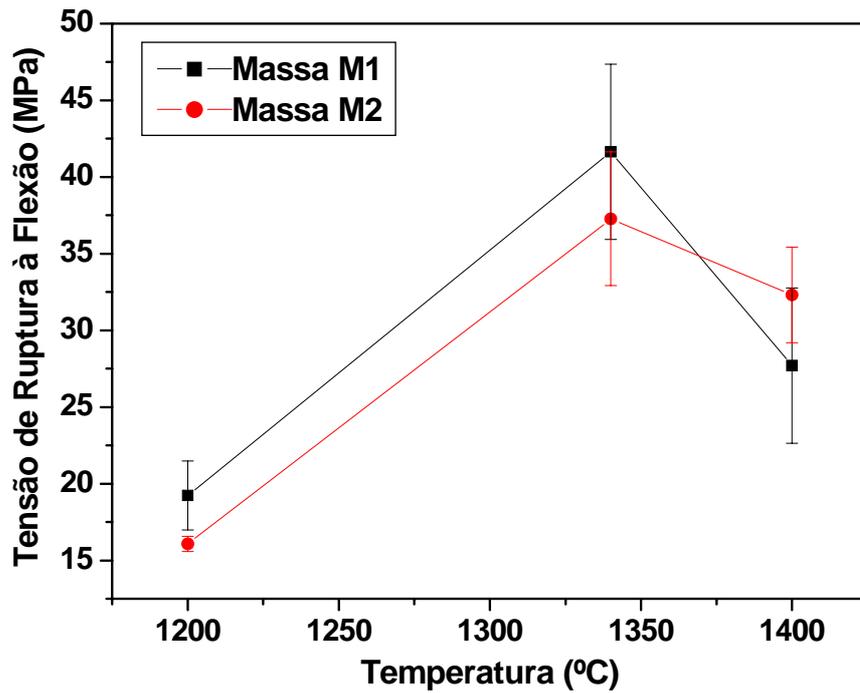


Figura 4.55- Tensão de ruptura à flexão das massas cerâmicas M1 e M2.

As Figuras 4.56 e 4.57 exibem a estrutura das massas M1 e M2 sinterizadas em 1340° e 1400°C.

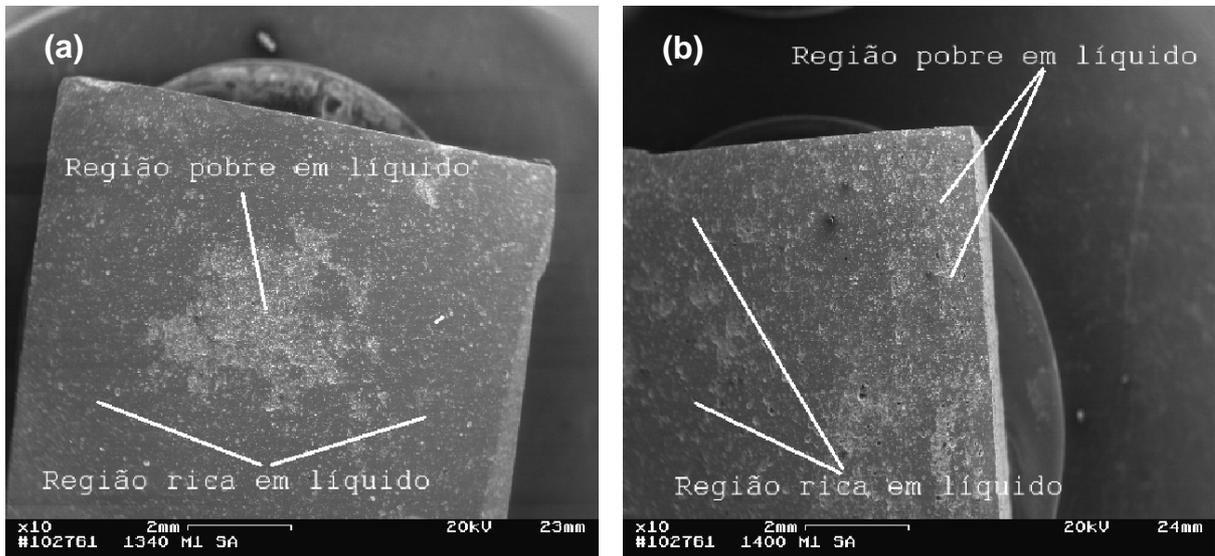
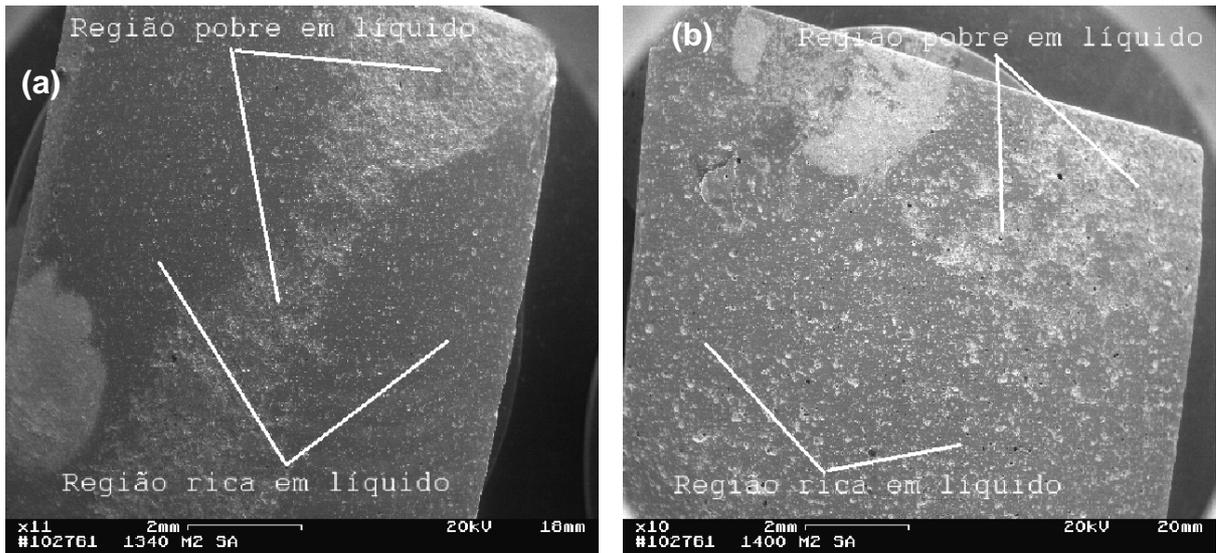


Figura 4.56- Estrutura da massa cerâmica M1 sinterizada em: (a) 1340°C (10x) e (b) 1400°C (10x).

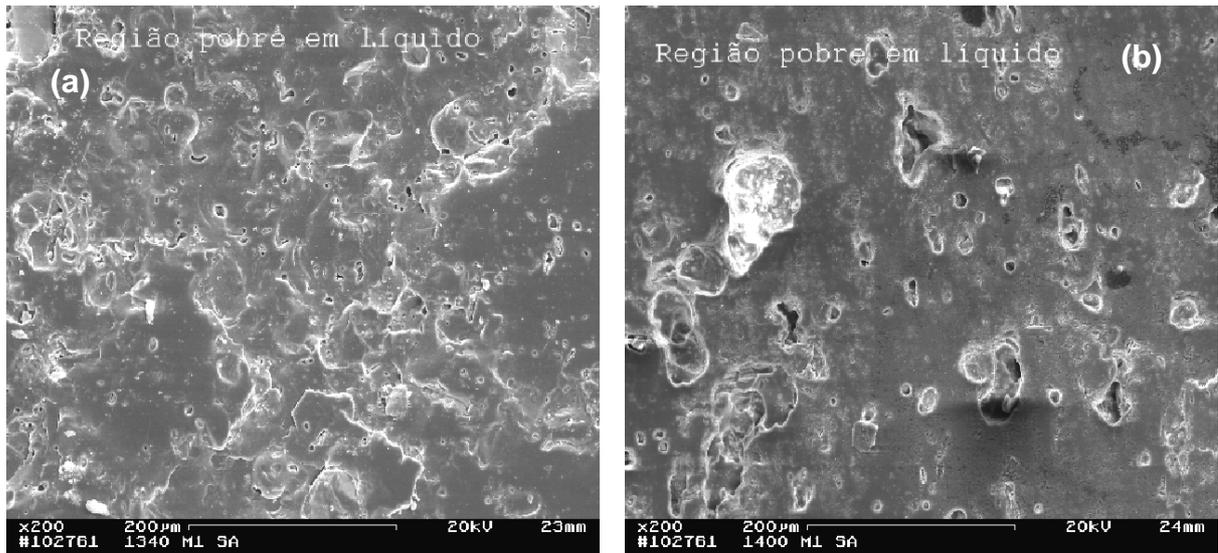


**Figura 4.57- Estrutura da massa cerâmica M2 sinterizada em: (a) 1340°C (11x) e (b) 1400°C (10x).**

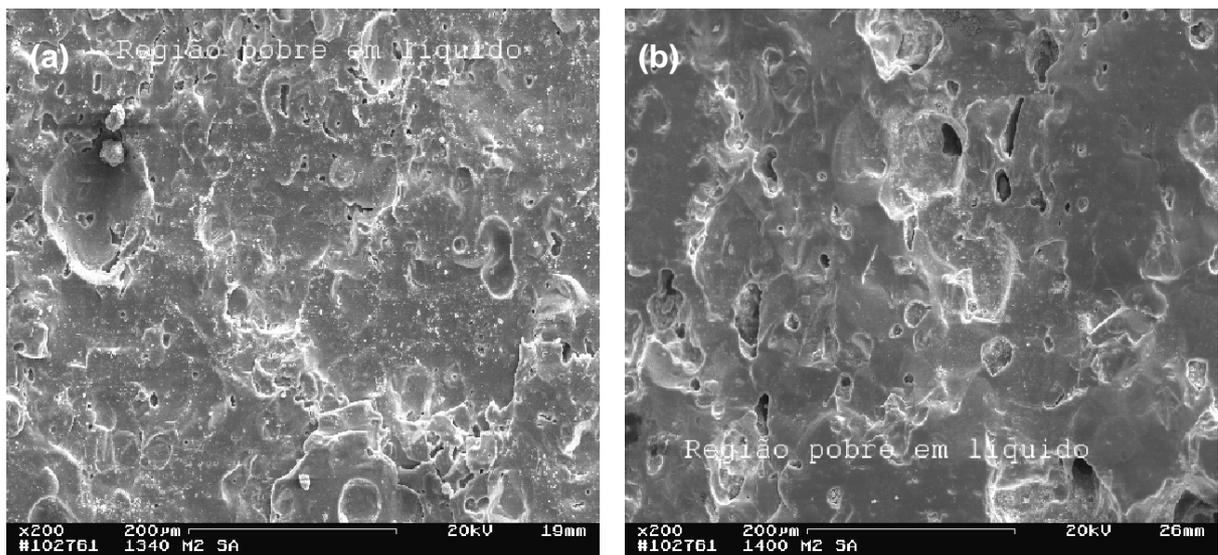
Das Figuras 4.56 e 4.57 pode-se notar a presença das regiões pobres em líquido nas massas M1 e M2, tanto em 1340°C quanto em 1400°C. Essas regiões são menos densas e devem apresentar baixa resistência mecânica, sendo assim o ponto fraco da estrutura. Pode-se notar também que a massa M1 apesar de ter sido misturada e homogeneizada em moinho apresentou tais regiões. A presença de tais regiões em M1 sugere alguma irregularidade no processo de preparação da massa, principalmente no processo de mistura.

As Figuras 4.58 e 4.59 mostram as micrografias das regiões pobres em líquido para as massas M1 e M2 nas temperaturas de 1340° e 1400°C.

Ao se comparar as regiões ricas em líquido das massas M1 e M2 representadas também nas Figuras 4.45, 4.46, 4.48 e 4.49, com as regiões pobres em líquido representadas nas Figuras 4.58 e 4.59 pode-se notar claramente as diferenças entre essas regiões. As regiões mais ricas em líquido são mais densas e conseqüentemente mais resistentes do que as regiões mais pobres em líquido. Nas regiões mais ricas em líquido pode-se notar uma textura bem mais regular por parte da fase líquida do que nas regiões mais pobres em líquido. Isto também pode ser constatado também ao se comparar essas duas regiões nas Figuras 4.56 e 4.57.



**Figura 4.58- Regiões pobres em líquido da massa cerâmica M1 sinterizada em: (a) 1340°C (200x) e (b) 1400°C (200x).**



**Figura 4.59- Regiões pobres em líquido da massa cerâmica M2 sinterizada em: (a) 1340°C (200x) e (b) 1400°C (200x).**

De acordo com a Figura 4.55 (Gráfico de tensão de ruptura à flexão) a massa M2 apresenta valores de tensão de ruptura à flexão menores que a massa M1 em 1200° e em 1340°C. Entretanto, em 1400°C observa-se o inverso. A massa M2 apresenta valor de tensão de ruptura à flexão superior a massa M1.

Em 1200°C, o efeito da má dispersão dos componentes do sistema triaxial devido ao método de mistura e homogeneização usado para a massa M2, provavelmente ocasionou o aparecimento de mais e maiores regiões pobres em líquido em M2 do que em M1. Além disso, a menor geração de fase líquida, o que

ocasionou grande quantidade de porosidade aberta, também contribui para a redução dos valores de tensão de ruptura. Pode-se notar que a massa M2 alcançou um valor de tensão de ruptura de 16,06MPa enquanto a massa M1 alcançou 19,23MPa.

Em 1340°C, ao se comparar as Figuras 4.56 e 4.57 (10x e 11x) pode-se notar que a massa M2 apresentou uma região mais pobre em líquido mais expressiva do que a região apresentada pela massa M1. Isto sugere que o efeito negativo apresentado por tais regiões (baixa resistência mecânica) tenha influenciado mais fortemente a massa M2 do que a massa M1. Nesta temperatura de queima a massa M2 alcançou um valor de tensão de ruptura igual a 37,28MPa, enquanto que M1 alcançou 41,65MPa. Além disso, deve-se levar em consideração a menor porosidade apresentada pela massa M1 nesta temperatura, como pode ser visto nas Figuras 4.45 e 4.46. Pode-se perceber também que os poros apresentados pela massa M1 são menores, tem formato mais regular (mais arredondados), são mais isolados, enquanto que a massa M2, apresenta poros maiores, com formato mais irregular, além de apresentar mais poros interconectados. Estes fatores também tem forte influência sobre a resistência mecânica das peças. Estes fatores juntamente com o efeito da má dispersão explicam o menor valor de tensão de ruptura da massa M2 em 1340°C.

Em 1400°C, a massa M2 atingiu um valor de tensão de ruptura à flexão maior do que o valor alcançado pela massa M1. Sendo 32,31MPa para M2 e 27,70MPa para M1. Nesta temperatura, aparentemente, o fator que mais influenciou na resistência mecânica à flexão das peças foi a porosidade. A massa M1 apresentou maior porosidade do que a massa M2 como pode ser observado nas Figuras 4.60 e 4.61. A maior porosidade apresentada pela massa M1 nesta temperatura sugere que houve maior geração de gases durante a queima na massa M1 do que na massa M2.

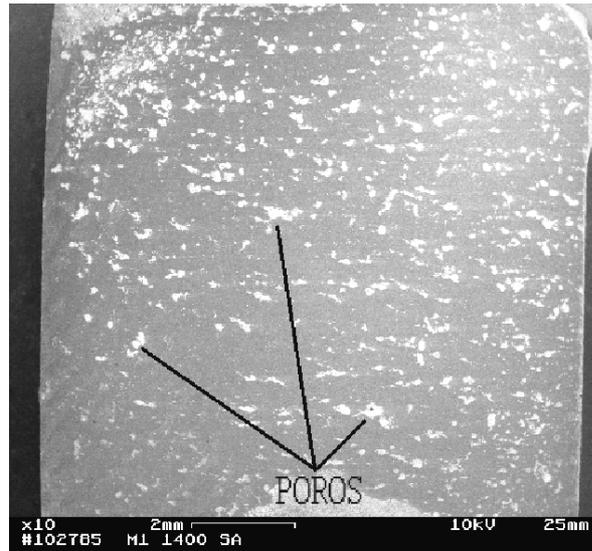


Figura 4.60- Estrutura da massa cerâmica M1 sinterizada em 1400°C (10x).

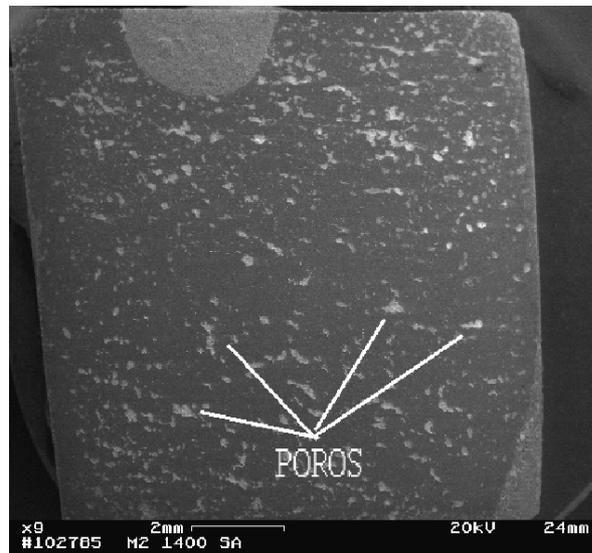


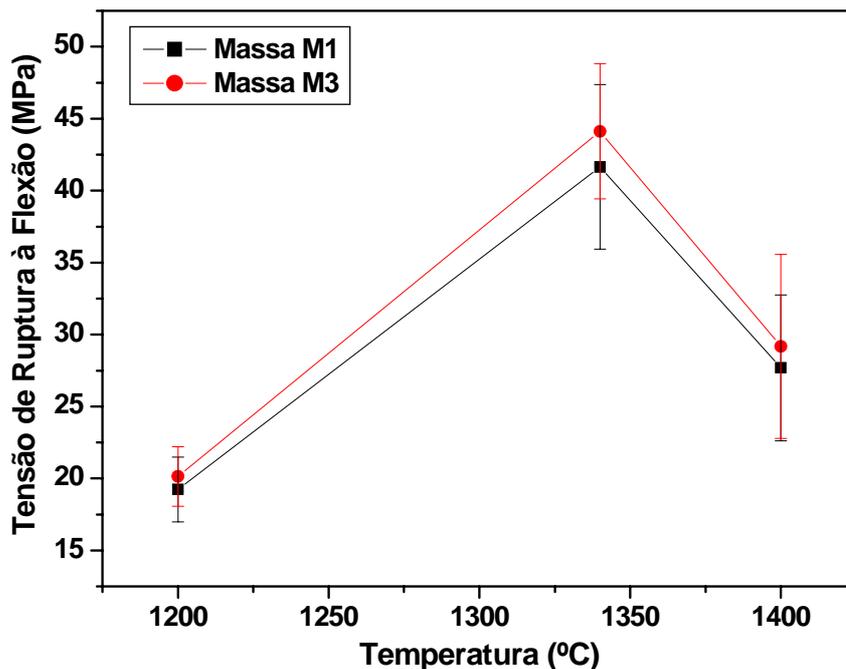
Figura 4.61- Estrutura da massa cerâmica M2 sinterizada em 1400°C (9x).

#### 4.8- Influência da Granulometria das Partículas de Quartzo na Resistência à Flexão das Peças Finais

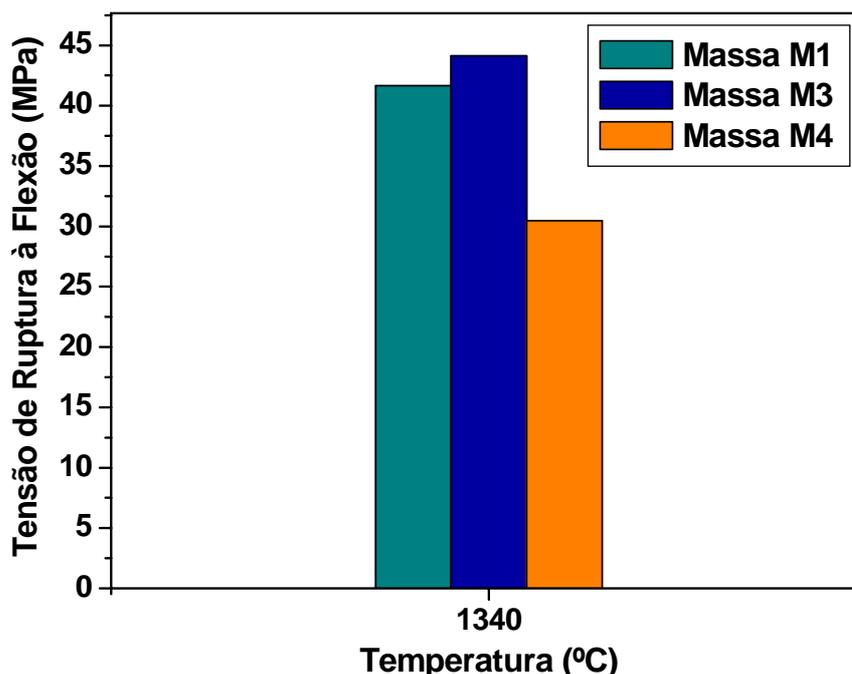
Para investigar o efeito da granulometria do quartzo sobre a resistência mecânica à flexão, foram comparadas as massas M1 e M3 em 1200°, 1340° e 1400°C, e uma outra massa M4 foi comparada com as massas M1 e M3 somente em 1340°C. A massa M1 contém o quartzo chamado de quartzo grosso, o qual foi passado em peneira 100 mesh, correspondendo a 150 $\mu$ m aproximadamente. Enquanto que, a massa M3 contém o quartzo médio, passado em peneira 325 mesh, correspondendo a aproximadamente 45 $\mu$ m e, por fim, a massa M4 que

contém o quartzo sedimentado (quartzo fino), o qual possui a grande maioria de suas partículas abaixo de  $3\mu\text{m}$ .

O tamanho de grão de quartzo tem um grande efeito sobre a resistência à flexão. Grãos grandes (grossos) estão sujeitos a causar trincas na fase vítrea como foi visto em micrografias anteriores, enquanto que, grãos de quartzo finos fundem mais facilmente aumentando a quantidade de fase vítrea e em ambos os casos, eles reduzem a resistência à flexão das amostras (Ece e Nakagawa, 2002). Além disso, de acordo com a Teoria de Reforçamento da Matriz, grãos de quartzo muito pequenos (finos), não são suficientes para colocar a matriz sob tensão (Carty e Senapati, 1998). Os resultados para as massas M1 e M3 sinterizadas em  $1200^\circ$ ,  $1340^\circ$ , e  $1400^\circ\text{C}$  são mostrados na Figura 4.62 e o resultado para as massas M1, M3 e M4 sinterizadas somente em  $1340^\circ\text{C}$  é apresentado na Figura 4.63.



**Figura 4.62-** Tensão de ruptura à flexão das massas cerâmicas M1 e M3 sinterizadas em  $1200^\circ$ ,  $1340^\circ$  e  $1400^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.63- Tensão de ruptura à flexão das massas cerâmicas M1, M3 e M4 sinterizadas em 1340°C.**

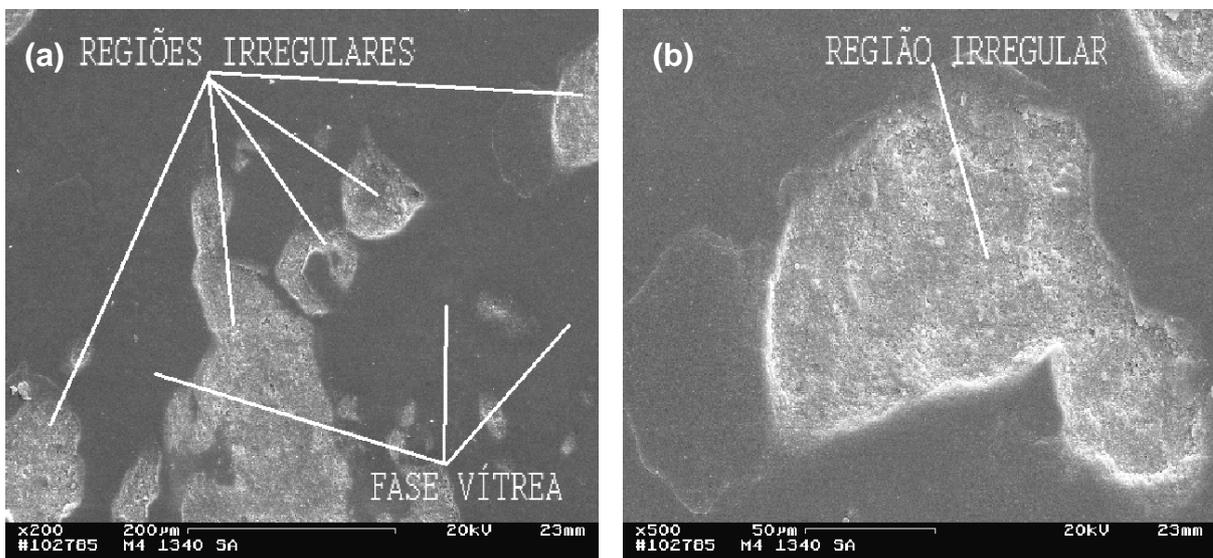
A partir das Figuras 4.62 e 4.63 pode-se perceber que a massa M3 alcançou os maiores valores de tensão de ruptura à flexão em todas as temperaturas de queima investigadas.

Em 1200°C, a massa M3 alcançou 20,14 MPa e M1 alcançou 19,23 MPa. Nesta temperatura de queima o baixo valor de tensão de ruptura apresentado por ambas as massas pode estar relacionado com a alta porosidade aberta apresentada pelas peças nesta temperatura. De acordo com os valores de absorção de água dessas massas, não se pode dizer que o maior valor de tensão de ruptura apresentado pela massa M3 se deve a menor porosidade aberta, visto que, tais massas apresentaram basicamente os mesmos valores de absorção de água (10,30% para M1 e 10,40% para M3 respectivamente). O que provavelmente pode explicar o menor valor de tensão de ruptura alcançado por M1 é a maior granulometria do quartzo utilizado em sua preparação. Esta massa (M1) apresenta o quartzo grosso, o qual pode ter gerado um trincamento mais severo para M1 do que para M3.

Em 1340°C, pode-se perceber que a massa M3 apresenta também valor de tensão de ruptura superior aos das massas M1 e M4. A massa M3 apresentou 44,12

MPa, a massa M1 apresentou 41,65 MPa e a massa M4 apresentou 30,45 MPa. Em relação às massas M1 e M3, ao se comparar as Figuras 4.45 e 4.47, pode-se notar que a massa M3 apresenta uma menor quantidade de poros do que a massa M1. Além disso, os poros apresentados pela massa M1 são maiores e mais irregulares do que os poros apresentados pela massa M3. Estes fatores podem explicar o menor valor de tensão de ruptura à flexão apresentado pela massa M1 nesta temperatura de queima.

Para analisar as três massas M1, M3 e M4 em 1340°C, será discutido primeiramente a microestrutura da massa M4, apresentada na Figura 4.64.



**Figura 4.64- Estrutura da massa cerâmica M4 sinterizada em 1340°C.**

**(a) 200x e (b) 500x.**

Não se observa a presença de poros nem bolhas de gás na microestrutura. Porém, tem-se a presença de algumas regiões que parecem que não foram penetradas pela fase líquida formada durante a queima (regiões irregulares). Essas regiões podem ser aglomerados de caulim e/ou de quartzo principalmente, já que, na preparação desta massa foi utilizado o quartzo sedimentado (quartzo fino). Esses aglomerados podem ou não ter sido quebrados durante o processo de mistura e homogeneização, mas provavelmente, devido à granulometria muito fina do quartzo utilizado, tais aglomerados se formaram novamente, resultando assim em regiões menos densas, ou seja, pobres em fase líquida. Como discutido anteriormente, tais

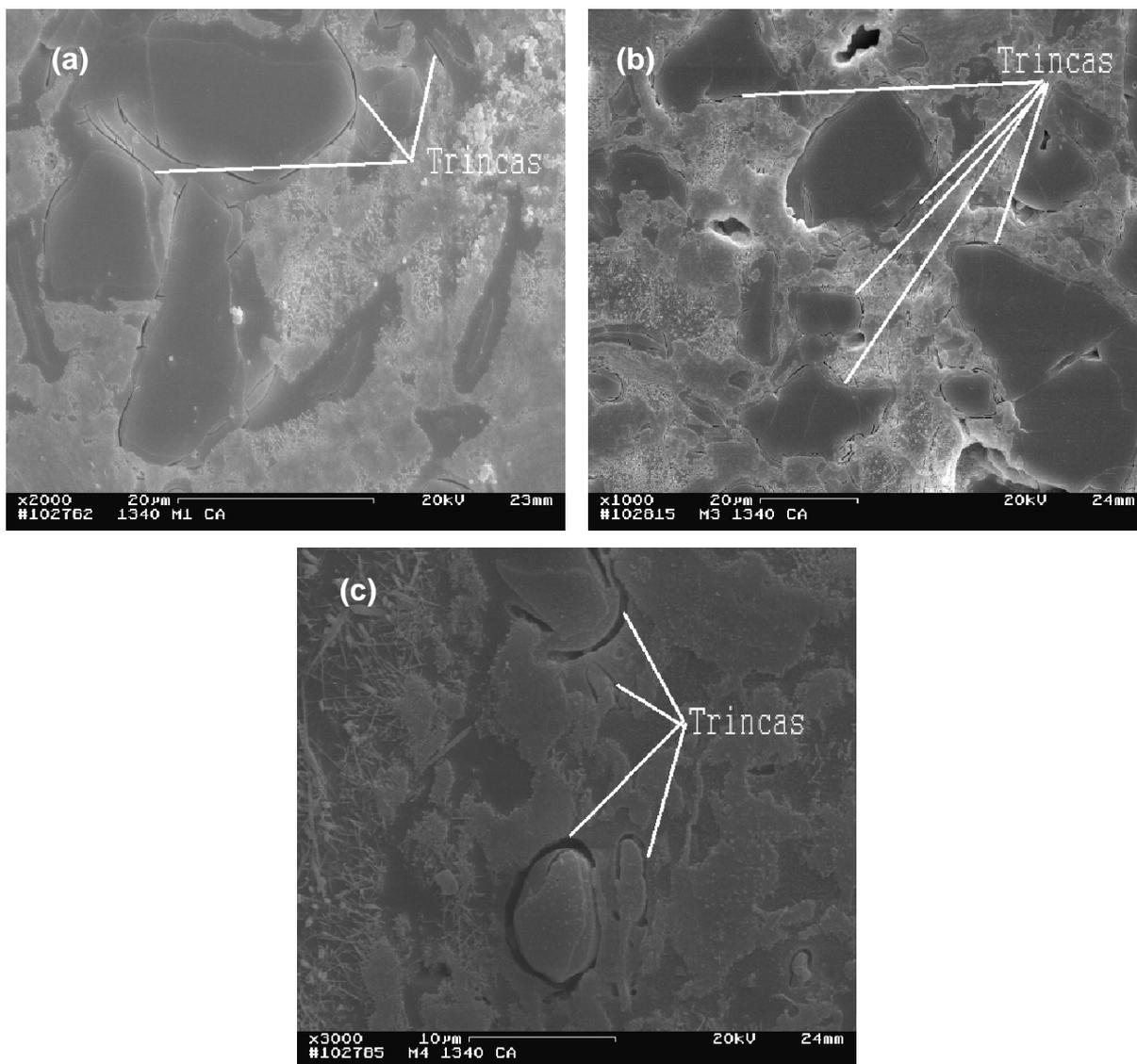
regiões devem apresentar baixa resistência mecânica, sendo assim, o elo fraco da estrutura.

A ausência de tais regiões na massa M3 pode explicar os maiores valores de tensão de ruptura alcançados por esta massa. Além disso, o quartzo mais fino utilizado na massa M4 pode ter dissolvido mais facilmente, aumentando a quantidade de fase líquida, a qual é menos resistente que as fases cristalinas, reduzindo assim a resistência mecânica. A maior resistência mecânica à flexão apresentada pela massa M3 também pode ser explicada pela menor porosidade apresentada em 1340°C, como mencionado anteriormente.

Outra análise que pode ser feita é relacionar diretamente a granulometria das partículas de quartzo com as tensões e trincas produzidas devido à diferença de coeficientes de expansão térmica entre os grãos de quartzo e a matriz vítrea. A Figura 4.65 mostram as estruturas das massas M1, M3 e M4 sinterizadas em 1340°C respectivamente.

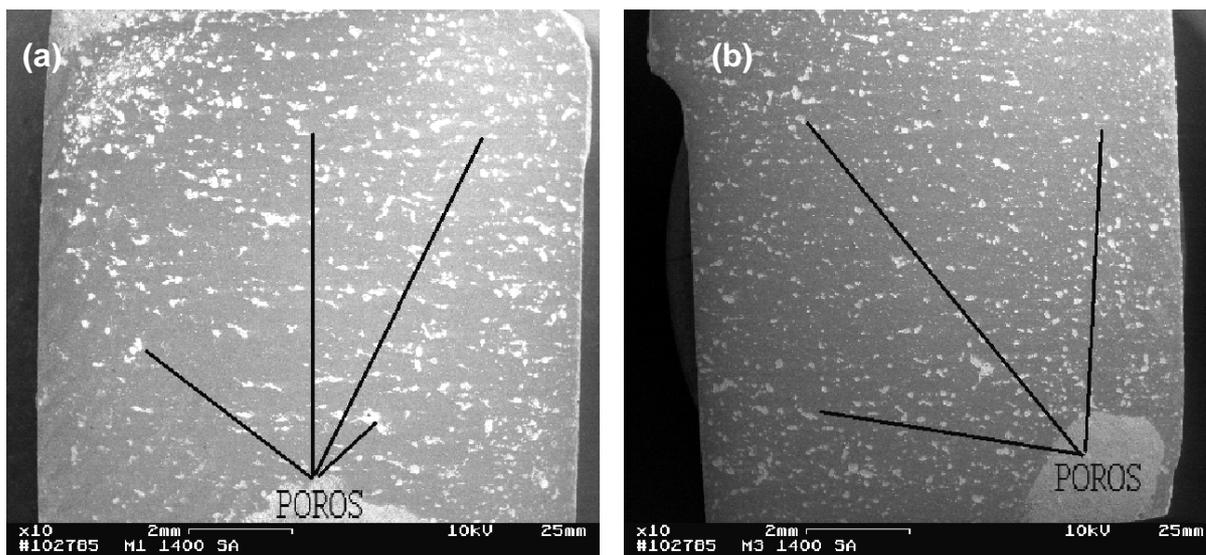
A Figura 4.65 mostra que as massas M1 e M3 apresentam mais trincas que a massa M4. Não se pode afirmar com certeza que M1 apresenta mais trincas que M3.

A menor presença de trincas em M4 pode, provavelmente, estar relacionada com a granulometria mais fina das partículas de quartzo utilizadas, as quais geram tensões menos severas, o que contribui para a menor formação de trincas. Entretanto, partículas de quartzo muito finas (pequenas) não geram tensões suficientes para reforçar a matriz de acordo com a Teoria de Reforço da Matriz. Isto também pode explicar o menor valor de tensão de ruptura alcançado por esta massa em 1340°C. Para as massas M1 e M3, as quais utilizaram o quartzo grosso e o quartzo médio respectivamente, o trincamento nessas massas foi mais pronunciado (intenso) do que na massa M4. Isto é devido à maior granulometria das partículas de quartzo utilizadas. Como a granulometria das partículas de quartzo utilizadas em M1 é mais grossa do que aquela do quartzo utilizada em M3, a massa M1, provavelmente experimentou um trincamento mais severo do que a massa M3, explicando assim o maior valor de tensão de ruptura da massa M3 em 1340°C. Esta análise também pode explicar o maior valor de tensão de ruptura alcançado pela massa M3 em 1400°C em relação à massa M1.



**Figura 4.65- Estrutura das massas cerâmicas M1, M3 e M4 sinterizadas em 1340°C. (a) M1(2000x), (b) M3 (1000x) e (c) M4 (3000x).**

Analisando também a microestrutura das massas M1 e M3 em 1400°C, pode-se notar também a influência da porosidade. Através da Figura 4.66 pode-se observar que a massa M1 é mais porosa que a massa M3. Além disso, os poros em M1 são maiores do que os poros da massa M3. Isto também explica o maior valor de tensão de ruptura à flexão apresentado pela massa M3 em 1400°C.



**Figura 4.66- Estrutura das massas cerâmicas M1 e M3 sinterizadas em 1400°C.  
(a) M1( 10x) e (b) M3 (10x).**

Pela análise das propriedades físico-mecânicas das peças de porcelana tradicional após processo de sinterização 1200°, 1340° e 1400°C, pode-se observar que todas as massas (M1, M2 e M3) apresentaram os maiores valores de densidade, tensão de ruptura e retração linear de queima em 1340°C. Enquanto que, em 1200° e em 1400°C os valores de tais propriedades foram menores. Ao se comparar as propriedades e as microestruturas das peças de porcelana após o processo de sinterização nas temperaturas propostas neste trabalho, foi observado que a temperatura de 1340°C foi a temperatura ideal de queima, pois, nesta temperatura propriedades tais como massa específica aparente, retração linear de queima e tensão de ruptura à flexão foram maximizadas e, os valores de absorção de água se encontraram dentro da faixa permitida para a classificação das peças como porcelana ( < 0,5%). Além disso, nesta temperatura houve a formação de uma microestrutura favorável, ou seja, houve maior formação de fase vítrea e menor porosidade do que em 1200°C, e também menor porosidade e principalmente a presença de poros menores em relação à 1400°C. Pode-se perceber também, que para todas as massas (M1, M2 e M3) a máxima densidade foi alcançada na mesma temperatura na qual ocorreu a máxima resistência mecânica mostrando assim que resistência mecânica e densidade estão relacionadas.

## CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES

- A temperatura de sinterização ideal para a porcelana estudada no presente trabalho foi 1340°C usando uma taxa de queima de 180°C/h e tempo na temperatura de patamar de 30 minutos. Nesta temperatura a tensão de ruptura e densidade foram máximas. Os parâmetros estão resumidos abaixo:

**Tabela 5.1- Parâmetros técnicos das peças queimadas em 1340°C.**

<b>MASSAS</b>	<b>M1</b>	<b>M2</b>	<b>M3</b>
<b>Absorção de Água (%)</b>	0,12	0,11	0,07
<b>Porosidade Aparente (%)</b>	0,30	0,28	0,18
<b>Massa Específica Aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,31	2,29	2,29
<b>Retração Linear (%)</b>	10,38	10,30	10,55
<b>Tensão de Ruptura à Flexão (MPa)</b>	41,65	37,28	44,12

- A análise dos dados mostrou que a resistência mecânica à flexão e a densidade estão relacionadas. A máxima resistência foi resultado da mínima porosidade. Amostras queimadas em temperaturas abaixo da ideal (1340°C) apresentaram porosidade aberta. Acima da temperatura de resistência máxima (1340°C), ocorre o aumento da porosidade, através da liberação de gases em consequência da precipitação e dissolução de fases cristalinas, mas principalmente pela expansão do gás nos poros (porosidade fechada). Os dois tipos de porosidade e, mais especificamente, o aumento do diâmetro dos poros, mostraram-se prejudiciais à resistência mecânica à flexão das peças.

- A análise microestrutural mostrou que a temperatura ideal de sinterização é aquela em que foi gerada quantidade suficiente de fase vítrea para cobrir toda a peça, envolvendo as fases cristalinas como o quartzo e a mulita, ou seja, é aquela na qual se alcança menor porosidade e maior resistência mecânica à flexão.
- A maior resistência mecânica à flexão foi encontrada para a massa M3 em 1340°C, na qual foi usado grãos de quartzo de tamanho 45µm aproximadamente.
- Partículas de quartzo formam trincas periféricas aos grãos devido à diferença de coeficiente de expansão térmica entre o vidro e o as partículas de quartzo no resfriamento.
- A presença de trincas periféricas às partículas de quartzo e principalmente trincas na fase vítrea (possivelmente interconectadas) também são fatores prejudiciais à resistência à flexão das peças finais.
- A formação de mulita primária é uma consequência direta da decomposição do caulim com o aumento da temperatura, ou seja, a mulita primária surge a partir da seqüência de reações caulinita-metacaulinita. A formação de mulita secundária se dá pelo mecanismo de solução e precipitação da mulita primária na fase vítrea, sendo fortemente influenciada pela viscosidade e composição química da fase vítrea.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**Anuário Brasileiro de Cerâmica (2003).** ABC – Associação Brasileira de Cerâmica: 4-135.

**Amorós, J.L.A. (2000)** A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde. *Cerâmica Industrial* 5, 5: 23-28.

**Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (1984)** *Solo: Análise Granulométrica*: NBR 7181-84. Rio de Janeiro-RJ.

**Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1984)** Grãos de Solos que Passam na Peneira de 4,8 mm – Determinação da Massa Específica: NBR 6508-84. Rio de Janeiro-RJ.

**Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (1985)** *Cerâmica: Determinação da massa e da absorção de água*: NBR 6480-85. Rio de Janeiro-RJ.

**Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (1984)**: *Retração Linear de Queima*: MB-305. Rio de Janeiro-RJ.

**Borba, C.D.G., Oliveira, A.P.N., Neto, J.B.R., Echude, E.C.F., Alarcón, O.E., (1996).** *Estudo de Matérias-Primas Fundentes. Cerâmica Industrial* 1, 1: 34-39.

**Barba, A., Feliu, C., Garcia, J. et al. (1997)** *Matérias Primas para la fabricación de Soportes de Baldosas Cerâmicas*. 1ª Ed, Castellón-Espanha, Instituto de Tecnologia Cerâmica- AICE, 292p.

**Bragança, S.R., Lengler, H.C.M., Bergmann, C.P. (2001)** Análise da Reação Sílica-Feldspato e sua Influência nas Propriedades de Materiais Cerâmicos. Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica: 0203601-023612. Florianópolis - S.C.

**Bragança, S.R., Bergmann, C.P. (2003).** Análise da Microestrutura de Porcelanas. Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica. João Pessoa – PB – Brasil.

**Bragança, S.R., Bergmann, C.P. (2003).** A View of Whiteware Mechanical Strength and Microstructure. *Ceramics International* 29: 801-806.

**Bragança, S.R., Bergmann, C.P. (2004).** Traditional and Glass Powder Porcelain: Technical and Microstructure Analysis. *Journal of the European Ceramic Society* 34: 2383-2388.

**Bragança, S.R., Bergmann, C.P. (2004).** Aspectos Teóricos e Práticos sobre a Resistência Mecânica de Porcelanas. *Cerâmica* 50: 145-155.

**Callister, W. D. Jr. (2002)** Ciências e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução. Quinta edição. LTC, 589p.

**Carneiro, B.S., Angélica, R.S., Scheller, T., de Castro, E. A. S., Neves, R.F. (2003)** Caracterização Mineralógica e Geoquímica e Estudo das Transformações de Fase do Caulim Duro da Região do Rio Capim, Pará. *Cerâmica* 49: 237-244.

**Carty, W.M, Senapati, U. (1998)** Porcelain-Raw materials, Processing, Phase Evolution, and mechanical Behaviour. *Journal American Ceramic Society* 81, 1: 3-20.

**Carty, W.M. (2002)** Observations on the Glass Phase Composition in Porcelains. *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 23, 2: 79-94.

**Carty, W.M., Pinto, B.M. (2002)** *Effect of Filler Size on the Strength Porcelains Bodies.* *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 23, 2: 95-105.

**Carty, W.M. (2002)** Glass Phase Composition in Porcelains and Correlation whit Pyroplastic Deformation. 104<sup>th</sup> Anual Meeting of the American Ceramic Society, St. Louis, Mo. April 28 – May 1, 2002.

**Cavalcante, P.M.T., Dondi, M., Ercolani, G., Guarani, G., Melandri, C., Raimondo, M., Rocha e Almendra, E. (2004)** The Influence of Microstructure on the Performance of White Porcelain Stoneware. *Ceramics International* 30: 953-963.

**Chatterjee, A., Chitwadgi, S., Kulkarni, M., Kaviraji, A. K. (2001)** Efeito da Razão entre Feldspatos Sódico e Potássico no Desenvolvimento de Fases e Microestrutura de Porcelanatos Queimados. *Cerâmica Industrial* 6, 5: 23-26.

**Chen, C.Y., Lan, E. S., Tuan, W. H. (2000)** Microstructural Evolution of Mullite During the Sintering of Kaolin Powder Compacts. *Ceramics International* 26: 795-800.

**Chen, C.Y., Lan, E. S., Tuan, W. H. (2000)** Preparation of Mullite by the Reaction Sintering of Kaolinite and Alumina. *Journal of the European Ceramic Society* 20: 2519-2525.

**Chen, C.Y., Tuan, W. H. (2001)** The Processing of Kaolin Powder Compact. *Ceramics International* 26: 715-720.

**Chen, C.Y., Wang, M. C., Hon, M. H. (2004)** Phase Transformation and Growth of Mullite in Kaolin Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 24: 2389-2397.

**Chen, Y. F., Wang, M. C., Hon, M. H. (2004)** Kinetics of Secondary Mullite Formation in Kaolin-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics. *Scripta Materialia* 51: 231-235.

**Chinelatto, A. L., Souza, D. M. P. F. (2000)** Estudo da Influência de Terras Raras na Microestrutura de Porcelanas do Sistema Alumina-Feldspato-Caulim. Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo. SP.

**Chinelatto, A. L., Souza, D. M. P. F. (2004)** Porcelanas Elétricas Aluminosas: Parte I – Revisão da Literatura. *Revista Cerâmica* 50: 62-68.

**Dana, K., Das, S., Das, S. k. (2004)** Effect of Substitution of Fly Ash for Quartz in Triaxial Kaolin-Quartz-Feldspar System. *Journal of the European Ceramic Society* 24: 3169-3175.

**Das, S. k. Dana, K. (2003)** Differences in Densification Behaviour of K- and -Na-Feldspar Containing Porcelain Bodies. *Termochimica Acta* 406: 199-206.

**Dubois, J. M. M., Amroune, A., Carbonneau, X., Gardon, R. (1995)** High-Temperature Transformation in kaolinite: The Role of the Crystallinity and of the Firing Atmosphere. *Applied Clay Science* 10: 187-198.

**Ece, O. I., Nakagawa, Z. (2002)** Bending Strength of Porcelains. *Ceramics International* 28: 131-140.

**Fisher, R. X., Schneider, H., Voll, D. (1996)** Formation of Aluminum Rich 9:1 Mullite and Its Transformation to low Alumina Mullite upon Heating. *Journal of the European ceramic Society* 16: 109-113.

**Gardolinski, J. E., Filho, H. P. M., Whypych. F., (2003)** Comportamento Térmico da Caulinita Hidratada. *Química Nova*, vol 26, 1: 30-35.

**Gomes, C. F. (1986)** *Argilas- O Que São e Para Que Servem*. Editora Fundação Calouste Lisboa, Portugal, 457p.

**Gomes, U.U. (1995)** *Tecnologia dos Pós -Fundamentos e aplicações*. Editora UFRN, Natal, RN.

**Iqbal, Y., Lee, W. E. (1999)** Fired Porcelain Microstructure Revisited. *Journal American Ceramic Society* 82, 12: 3584-3590.

**Iqbal, Y., Lee, W. E. (2000)** Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain. *American Ceramic Society* 83, 12: 3121-3127.

**Iqbal, Y., Lee, W. E. (2001)** Influence of Mixing on Mullite Formation in Porcelain. Journal American Ceramic Society 21, 2583-2586.

**Islan, R. A., Chan, Y. C. M., Islan, Md. F. (2003)** Structure - Property Relationship in High –Tension ceramic Insulator Fired in High Temperature . Materials Science and Engineering

**Jackson, M. J., Mills, B. (1997)** Dissolution of Quartz in Vitrified Ceramic Materials. Journal of Materials Science 32: 5295-5304.

**JCPDS – ICCD (2000)**

**Jye, C. T. (2000)** Influência da Porcelana Chinesa no Brasil. Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo – SP. 21801-21813.

**Kakali, G., Perraki, T., Tsvilis, S., Badogiannis, E. (2001)** Thermal Treatment of Kaolin: The Effect of Mineralogy on the Pozzolanic Activity. Applied Clay Science 20: 73-80.

**Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R. (1976)** Introduction to Ceramics. John Wiley Sons, New York, NY.

**Liebermann, J., Schulle, W. (2002)** Bauxite Porcelain: A New High – Tech Product for High – Voltage Insulation. American Ceramic Society Bulletin 81, 2: 33-38.

**Liu, K. C., Thomas, G., Caballero, A., Moya, J. S., De Aza, S. (1994)** Mullite Formation in Kaolinite –  $\alpha$ -alumina. Acta Metall. Mater. 42, 2: 489-495.

**Maity, S., Sarkar, B. K. (1996)** Development of High – Strength Whiteware Bodies. Journal of the European Ceramic Society 16: 1083-1088.

**Melchiades, F.G., Quinteiro, E., Boschi, A. O. (1996).** *A curva de gresificação: parte I- Cerâmica Industrial*, 1(04/05) agosto/dezembro: 30-31.

**Melchiades, F.G., Machado, R., Boschi, A. O. (2002).** Caracterização de uma Jazida de Caulim de Campo Alegre (SC). *Cerâmica Industrial*, 7: 30-33.

**Melo, M. A. F., Neto, S. G., Melo, D. M. A., Carvalho, L. P., Galdino, J. N., Silva, S. A. G. (2002)** Cor e Propriedades Mecânicas de Algumas Argilas do Rio grande do Norte para Uso em Cerâmica Branca. *Cerâmica* 48, 308: 183-186.

**Morelli, M. (2000)** curso de Formulação de materiais Cerâmicos e sua Aplicação. Centro de Caracterização e Desenvolvimento de materiais – CCDM – UFSCAR/UNESP.

**Motta, J. F. M., Cabral Júnior, M., Tanno, L. C. (1998)** Panorama das Matérias-Primas Utilizadas na Indústria de Revestimentos Cerâmicos: Desafios ao Setor Produtivo. *Cerâmica Industrial*3, 04/06: 30-38.

**Motta, J. F. M., Zanardo, A., Cabral Júnior, M. (2001)** As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e seus Produtos. *Cerâmica Industrial* 6, 2: 28-39.

**Motta, J.F.M., Cabral Júnior, M., Tanno, L.C., Zanardo, A. (2002).** *As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte II: Os Minerais Industriais e as Massas da Cerâmica Tradicional* .*Cerâmica Industrial*, 7,1:33-40.

**Motta, J.F.M., Cabral Júnior, M., Tanno, L.C., Zanardo, A., Cuchierato, G. (2004)** As Matérias-Primas Plásticas para a Cerâmica Tradicional: Argilas e Caulins. *Cerâmica Industrial* 9, 2: 33-46.

**Mussolin, S., Doneda, C., Vitória, C., Alarcón, O. (1996)** Caracterização do Fonolito Utilizado na Formulação de Pavimento Cerâmico. *Cerâmica Industrial* 1,2:

**Nassetti, G., Grighenti, G., Sillem (1992)** Nouvi Sviluppi Nella Preparazione a Seco Delle Polveri per Pressatura. *Cerâmica Acta* 4, 05/06: 31-44.

**Norton, F. H. (1973)** Introdução à Tecnologia Cerâmica. Editora Edgard Blucher LTDA. São Paulo, 325p.

**Osburn, E. F., Muan, A., (1960)** Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems. American Ceramic Society and the Edward Orton, Jr., Ceramic Foundation.

**Parmentier, J., Vilmont, S. (1997)** Influence of Synthesis and Composition on Mullite Crystalization. Chem. Mater. 9: 1134:1137.

**Pil Tai, W., kimura, k., Jinnai, K. (2002)** A New Approach to Anorthite Porcelain Bodies Using Nonplastic Raw-Materials. Journal of the European Ceramic Society 22: 463-470.

**Pil Tai, W., kimura, k., Jinnai, K. (2002)** Fabrication of New Porcelain Body Using Nonplastic Raw-Materials by Slip Casting. Journal of Materials Science 37: 1273-1279.

**Reed, J.S (1995).** *Principles of Ceramic Processing*. John Wiley & Sons Inc. 2ª Ed; Canadá, 68 p.

**Restrepo, J. J., Dinger, D. R. (2003)** Controle da Deformação Piroplástica em Massas de Porcelanas Triaxiais Usando A Análise Dilatométrica. Cerâmica Industrial 8, 4: 37-48.

**Richerson, D. W. (1992)** Modern Ceramic Engineering, Marcel dekker, Inc., 2ª Edição., NOVA York, Estados Unidos, 860p.

**Riella, H. G., Franjdlich, E. U. de C., Durazzo, M. (2002)** Caracterização e Utilização de fundentes em Massas Cerâmicas. Cerâmica Industrial 7, 3: 33-36.

**Santos, P. S (1989).** *Ciências e Tecnologia das Argilas*. 2ª edição, São Paulo, Edgard Blücher. V. 01, 408 p.

**Santos, P. S (1992).** *Ciências e Tecnologia das Argilas*. 2ª edição, São Paulo, Edgard Blücher. V. 02, 409-854p.

**Sainz, M.A., Serrano, F.J., Amigo, J. M., Batista, J., Caballero, A., (2000)** XRD Microstructural Analysis of Mullites Obtained from Kaolinite-Alumina Mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*, 20: 403-412.

**Schneider, S J. (1991).** *Engineered Materials Handbook- Ceramics and Glass*. USA, ASM Internacional, V.04, 1214 p.

**Silva, A. G. P., Júnior, C. A. (1998)** A Sinterização Rápida: Sua Aplicação, análise e Relação com as Técnicas Inovadas de Sinterização. *Cerâmica* v. 44 n. 290 São Paulo nov/dez.

**Silva, S. P. (2001)** Balanço Mineral Brasileiro.

**Souza, G. P., Sanchez, R., Holanda, J. N.F. (2002)** Características e Propriedades Físico-Mecânicas de Materiais Cauliníticos Queimados. *Cerâmica* 48, 306: 102-107.

**Stathis, G., Ekonomakou, A., Stournaras, C. J., Ftikos, C. (2004)** Effect of Firing Conditions, Filler grain Size and Quartz Content on Bending Strength and Physical Properties of Sanitaryware Porcelain. *Journal of the European Ceramic Society* 24: 2357-2366.

**Vieira, C.M.F (2002).** *Introdução à Tecnologia de Cerâmica Vermelha*. Curso - Campos dos Goytacazes-RJ. UENF, 134 p.

**Yalçın, N., Sevinç, V. (2000)** Utilization of Bauxite Waste in Ceramic Glazes. *Ceramics International* 26: 485-493.

**Zauberas, R. T., Riella, H. G. (2001)** Defeitos de Queima causados pelo Quartzo. *Cerâmica Industrial* 6, 2: 40-45.