

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

ALDO PRZYBYSZ

EFEITO DE TiO_2 , K_2O E Na_2O NA FASE VÍTREA E NAS PROPRIEDADES DE
PORCELANAS TRIAXIAIS.

PONTA GROSSA – PR

2011

ALDO PRZYBYSZ

EFEITO DE TiO_2 , K_2O E Na_2O NA FASE VÍTREA E NAS PROPRIEDADES DE
PORCELANAS TRIAXIAIS.

Dissertação apresentada para
obtenção do título de mestre na
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Área de Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto

PONTA GROSSA – PR

2011

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

P973e Przybysz, Aldo
 Efeito de TiO_2 , K_2O e Na_2O na fase vítrea e nas propriedades de
porcelanas triaxiais / Aldo Przybysz. . Ponta Grossa, 2011.
 120f.
 Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais – área de
Engenharia e Ciências de Materiais), Universidade Estadual de
Ponta Grossa.
 Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto

1. Sinterizados. 2. Porcelanas. 3. Microestrutura. 4. Misturas.
I. Chinelatto, Adilson Luiz. II.T.

CDD: 620.11

ALDO PRZYBYSZ

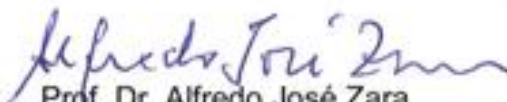
EFEITO DE TiO_2 , K_2O E Na_2O NA FASE VÍTREA E NAS PROPRIEDADES DE
PORCELANAS TRIAXIAIS.

Dissertação apresentada para a obtenção do título de mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa. Área de Engenharia e Ciência de Materiais.

Ponta Grossa, 16 de Dezembro de 2011



Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto – Orientador
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Alfredo José Zara
Doutor em Química
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. José Alberto Cerri
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Curitiba

Dedico a todos que de maneira direta ou indiretamente contribuíram para que os meus objetivos fossem alcançados.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Adilson Luiz Chinelatto por todo esse tempo de orientação, paciência e companheirismo.

A todos os professores do programa, em especial a professora Dr, Adriana Scoton Antônio Chinelatto.

A todos os colegas de mestrado.

Ao programa de Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais.

Ao Milton pela ajuda com a Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao Dirceu pela ajuda quando necessário.

A todos os funcionários, professores e amigos da UEPG que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

As porcelanas são fabricadas a partir de matérias primas naturais, as quais estão sujeitas a presença de diversas impurezas. A presença de impurezas pode alterar de maneira significativa as diversas propriedades das porcelanas, principalmente as propriedades mecânicas. Com isso o entendimento do mecanismo de atuação destas impurezas é de fundamental importância para se atingir as propriedades desejadas. Nesta dissertação foram estudados os efeitos da adição de aditivos geradores de óxidos no desenvolvimento microestrutural e nas propriedades de porcelanas aluminosas, silicosas e aluminosas silicosas, com o objetivo de se entender o mecanismo de atuação destes aditivos e qual a influência destes com a variação de composição da massa cerâmica. Foram escolhidos três tipos de porcelanas: porcelana de sistemas Alumina-Feldspato-Caulim, Sílica-Feldspato-Caulim e Alumina-Sílica-Feldspato-Caulim. A cada composição foram adicionados os aditivos, os quais foram misturados a úmido em moinho de bolas e secos em estufa. Os pós resultantes destas misturas foram prensados e sinterizados. As porcelanas sinterizadas foram caracterizadas através de medidas de densidade aparente, absorção de água, retração linear, porcentagem de porosidade, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microanálise via EDS e módulo de ruptura por flexão em três pontos. Nas composições de porcelanas aluminosas, silicosas e alumino-silicosas, a presença de aditivos diminuiu os valores do módulo de ruptura. Porém para a maioria das amostras dopadas com estes aditivos, a temperatura de sinterização diminuiu. Foi verificado que em todas as composições e com todos os aditivos utilizados, atuam diretamente na formação da fase líquida e é esta fase que durante a sinterização modifica as demais fases presentes e assim, altera a microestrutura e consequentemente afeta as propriedades mecânicas da porcelana.

Palavras-chave: Sinterizados. Porcelanas. Microestrutura. Misturas.

ABSTRACT

Porcelains are manufactured from natural raw material, in which are inclined the presence of diverse impurities. The presence of impurity can modify significantly the various characteristics of the porcelain, mainly the mechanical characteristics. Then, the understanding about the mechanism of actuation of these impurities is fundamentally important to reach the desired characteristics. In this dissertation, it was studied the effects of the addition of oxide generators additives on the microstructural development and on the properties of aluminous porcelain, siliceous and aluminous-siliceous, aiming to understand the actuation mechanism of these additives and what is their influence with the variation of ceramic mass composition. It had been chosen three types of porcelain: Porcelain of Alumina-Feldspar-Kaolin system, Silica-Feldspar-Kaolin and Alumina-Silica-Feldspar-Kaolin. In each composition it was added the additives, which were mixed wet in balls mill, and dry in stove. The resulting powders from these mixtures were pressed and sintered. The sintered porcelains were characterized by apparent density measurement, water absorption, linear contraction, porosity percentage, X-ray diffraction, electronic microscopy scan, EDS microanalyses and rupture module by three points flexion. In the aluminous, siliceous and the aluminous-siliceous porcelains compositions, the presence of additives reduced the values of the modules of rupture, nevertheless for the major of the samples added to these additives, the sintering temperature was reduced. It was verified that in every composition and with every additive used, actuate directly on the formation of the liquid stage, and it is this stage that during the sintering, modifies the other present stage and then, modify the microstructure and consequently the mechanical characteristics of the porcelain.

Key Words: Sintered. Porcelains. Microstructure. Mixtures.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1	Representação esquemática das etapas ocorrentes na sinterização de pós cerâmicos.....	24
Figura 3.2	Representação esquemática dos estágios de sinterização ocorrente em uma sinterização via fase líquida.....	25
Figura 3.3	Esquema dos estágios de sinterização ocorrentes na sinterização via fase líquida, levando em consideração o tempo de sinterização.....	27
Figura 3.4	Representação geométrica das condições de equilíbrio entre as fases sólido-líquido-vapor para um líquido que (a) não molha o sólido, (b) espalha e (c) molha o sólido.....	28
Figura 3.5	Efeito dos extremos do ângulo de contato (a) corresponde a um líquido que molha as partículas e (b) corresponde a um líquido que não molha o sólido.....	30
Figura 3.6	Diagrama esquemático de possíveis mecanismos de acomodação da forma dos grãos e de crescimento de pescoço durante os estágios intermediários de sinterização via fase líquida: (a) formação de contatos planos, (b) dissolução de grãos pequenos e (c) difusão no estado sólido.....	33
Figura 5.1	Distribuição granulométrica das matérias-primas realizadas no equipamento Cilas 920.....	53
Figura 5.2	Espectro de difração de raios X das matérias-primas.....	55
Figura 5.3	Micrografia eletrônica de varredura com escala de 20µm das matérias-primas.....	57
Figura 5.4	Comportamento e resultados da resistência mecânica obtidos nas composições A e composições A-Ti.....	60
Figura 5.5	Densidade aparente em função a temperatura de sinterização para as composições de porcelanas aluminosas, composições A e composições A-Ti.....	60
Figura 5.6	Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições aluminosas composições A e composições A-Ti.....	61
Figura 5.7	Resultado da resistência mecânica obtido nas composições sem adição de aditivos (A) contendo nitrato de potássio (A-K) e carbonato de sódio (A-Na) como aditivos.....	62
Figura 5.8	Densidade aparente das composições aluminosas, contendo nitrato de potássio e carbonato de sódio em função da temperatura de sinterização.....	63

Figura 5.9	Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas aluminosas. Puras, com adição de nitrato de potássio e com adição de carbonato de sódio.....	63
Figura 5.10	Resultado da resistência mecânica obtida para as composições contendo nitrato de potássio, carbonato de sódio e óxido de titânio.....	64
Figura 5.11	Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições contendo nitrato de potássio, carbonato de sódio e óxido de titânio simultaneamente.....	65
Figura 5.12	Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas aluminosas contendo nitrato de potássio, carbonato de sódio e óxido de titânio simultaneamente.....	65
Figura 5.13	Resultados da resistência mecânica das composições de porcelanas aluminosas, apresentando o comportamento das composições contendo aditivos e da composição sem adição de aditivos.....	66
Figura 5.14	Absorção de água em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas aluminosas.....	67
Figura 5.15	Retração linear em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas aluminosas.....	68
Figura 5.16	Comparativo entre as micrografias de porcelanas aluminosas, comparando a porosidade existente entre elas, ambas com escala de 50 μm : a) Composição A b) A-Ti, c) A-K, d) A-Na, e) A-KNaTi. Todas as micrografias possuem tamanho da escala de 50 μm	70
Figura 5.17	Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, de uma composição de porcelana sem adição de aditivo, para análise da microestrutura, sinterizada em temperatura de 1250 °C. Todas as micrografias possuem a barra de escala de 1 μm	71
Figura 5.18	Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, de uma composição contendo 6% de óxido de titânio (A-Ti), sinterizada em temperaturas de 1250 °C. As micrografias possuem a barra de escala de 1 μm (figura a) e 2 μm (figura b).....	71
Figura 5.19	Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, de uma composição contendo 6% de nitrato de potássio (A-K), sinterizada em temperaturas de 1250 °C. As micrografias possuem a barra de escala de 1 μm (figura a) e 2 μm (figura b).....	72

Figura 5.20	Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, de uma composição contendo 6% de carbonato de sódio (A-Na), sinterizada em temperaturas de 1200 °C. As micrografias possuem a barra de escala de 1 µm (figura a) e 2 µm (figura b).....	73
Figura 5.21	Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, de uma composição contendo 2% de nitrato de potássio, 2% de carbonato de sódio e 2% de óxido de titânio (A-KNaTi), sinterizada em temperaturas de 1250 °C. As micrografias estão possuem a barra de 1 µm (figura a) e 2 µm (figura b).....	73
Figura 5.22	Espectro de difração de raios x da composição A sinterizada.....	74
Figura 5.23	Detalhes dos espectros de difração de raios X referentes as fases alumina, mulita e quartzo das composições A, A-Ti, A-K, A-Na e A-KNaTi.....	75
Figura 5.24	Microanálise por energia dispersiva EDS, realizada na composição A-KNaTi, contendo nitrato de potássio, carbonato de sódio e óxido de titânio como aditivos.....	76
Figura 5.25	Micrografia da região da composição A-KNaTi de onde foi realizada a microanálise EDS. A micrografia está com tamanho de escala de 5 µm.....	76
Figura 5.26	Resultado da resistência mecânica das composições Q e Q-Ti...	78
Figura 5.27	Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições Q e Q-Ti.....	78
Figura 5.28	Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições Q e Q-Ti.....	79
Figura 5.29	Resistência mecânica à flexão em função da temperatura de sinterização para as composições Q, Q-K e Q-Na.....	79
Figura 5.30	Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições Q, Q-K e Q-Na.....	80
Figura 5.31	Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições Q, Q-K e Q-Na.....	81
Figura 5.32	Resistência mecânica à flexão em função da temperatura de sinterização para as composições Q e Q-KNaTi.....	81
Figura 5.33	Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições Q e Q-KNaTi.....	82
Figura 5.34	Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições Q e Q-KNaTi.....	82
Figura 5.35	Resultados da resistência mecânica à flexão das composições de porcelanas silicosas, apresentando o comportamento das composições contendo aditivos e da composição Q.....	83

Figura 5.36	Absorção de água em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas silicosas.....	84
Figura 5.37	Retração linear em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas silicosas.....	85
Figura 5.38	Densidade aparente em função de temperatura de sinterização para as composições de porcelanas silicosas.....	86
Figura 5.39	Comparativo entre as micrografias de porcelanas silicosas, comparando a porosidade existente entre elas, Todas com escala de 50 μm : a) Q, b) Q-Ti, c) Q-K, d) Q-Na, e) Q-. Todas as micrografias possuem tamanho da escala de 50 μm	88
Figura 5.40	Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários (figura a, b e d) e elétrons retroespalhados (figura c) da composição Q. As imagens a, b, c e d estão com escala de ampliação de: 5 μm , 2 μm , 2 μm e 1 μm respectivamente.....	89
Figura 5.41	Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, da composição Q-Ti. A escala de aumento é de 2 μm para figura (a) e 1 μm para figura (b).....	90
Figura 5.42	Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, da composição Q-K. A escala de aumento é de 2 μm para figura (a) e 1 μm para figura (b).....	91
Figura 5.43	Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, de uma composição Q-Na. A escala de aumento é de 2 μm para figura (a) e 1 μm para figura (b).....	91
Figura 5.44	Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, de uma composição Q-KNaTi, contendo 2% de nitrato de potássio, 2% de carbonato de sódio e 2% de óxido de titânio. As micrografias possuem tamanho da escala de 2 μm para figura (a) e 1 μm para figura (b).....	92
Figura 5.45	Espectro de difração de raios X para composição de porcelana silicosa contendo óxido de titânio (composição Q-Ti).....	93
Figura 5.46	Espectro de difração de raios X mostrando as variações ocorridas nas intensidades das fases cristalinas mulita e quartzo, e na banda amorfa das composições Q, Q-Ti, Q-Na, Q-K e Q-KNaTi.....	93
Figura 5.47	Comportamento e resultados da resistência mecânica à flexão obtidos nas composições AQ AQ-Ti.....	94
Figura 5.48	Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para composições AQ e AQ-Ti.....	95
Figura 5.49	Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as, composições AQ e composições AQ-Ti.....	96
Figura 5.50	Resultado da resistência mecânica à flexão das composições AQ, AQ-K e AQ-Na.....	97

Figura 5.51	Densidade aparente das composições aluminosas, sem adição de aditivos (composições AQ), contendo nitrato de potássio (composições AQ-K) e carbonato de sódio (composições AQ-Na) em função da temperatura de sinterização.....	97
Figura 5.52	Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições puras (composições AQ), com adição de nitrato de potássio (composições AQ-K) e com adição de carbonato de sódio (composições AQ-Na).....	98
Figura 5.53	Resultados da resistência mecânica à flexão em função da temperatura de sinterização obtida nas composições AQ e AQ-KNaTi.....	99
Figura 5.54	Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições AQ e as contendo nitrato de potássio, carbonato de sódio e óxido de titânio simultaneamente (composições AQ-KNaTi).....	99
Figura 5.55	Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições AQ e composições contendo nitrato de potássio, carbonato de sódio e óxido de titânio simultaneamente (composições AQ-KNaTi).....	100
Figura 5.56	Resultados da resistência mecânica à flexão em função da temperatura de sinterização das composições de porcelanas aluminosas silicosas, apresentando o comportamento das composições contendo aditivos e da composição sem adição de aditivos.....	101
Figura 5.57	Absorção de água em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas aluminosas silicosas.....	102
Figura 5.58	Retração linear em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas aluminosas silicosas.....	103
Figura 5.59	Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas aluminosas silicosas.....	104
Figura 5.60	Comparativo entre as micrografias de porcelanas aluminosas silicosas, comparando a porosidade existente entre elas: a) AQ, b) AQ-Ti, c) AQ-K, d) AQ-Na, e) AQ-KNaTi. As micrografias possuem tamanho da escala de 50µm.....	105
Figura 5.61	Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, da composição AQ sinterizada em temperaturas de 1250 °C. As micrografias estão em escala de aumento de 5 µm para figura (a) e 1 µm para figura (b).....	106
Figura 5.62	Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, da composição AQ-Ti, sinterizada em temperaturas de 1250 °C. As micrografias possuem escala de aumento de 2 µm para figura (a) e 1 µm para figura (b).....	106

Figura 5.63	Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, da composição AQ-K, sinterizada em temperaturas de 1200 °C. As micrografias possuem escala de aumento de 2µm para figura (a) e 1 µm para figura (b).....	107
Figura 5.64	Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, da composição AQ-Na, sinterizada em temperaturas de 1250 °C. As micrografias possuem escala de aumento de 2 µm para figura (a) e 1 µm para figura (b).....	108
Figura 5.65	Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, da composição AQ-KNaTi, sinterizada em temperaturas de 1250 °C. As micrografias possuem escala de aumento de 2 µm para figura (a) e 1 µm para figura (b).....	108
Figura 5.66	Espectro de difração de raios X para composição AQ.....	109
Figura 5.67	Espectro de difração de raios X mostrando as variações ocorridas nas intensidades das fases cristalinas alumina, quartzo e mulita, e na banda amorfa das composições AQ, AQ-Ti, AQ-Na, AQ-K e AQ-KNaTi.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Valores do máximo módulo de ruptura de porcelanas de quartzo, de alumina ou ainda de porcelana de quartzo mais alumina, obtidos pelos respectivos autores.....	41
Tabela 4.1	Quantidade de cada matéria-prima utilizada em cada composição estudada dada em porcentagem em relação ao peso.....	45
Tabela 4.2	Composições (% em peso) das porcelanas dopadas com porcentagem referente a cada tipo de fonte geradora de óxidos....	46
Tabela 5.1	Tamanho médio de partículas presente nas matérias-primas naturais utilizada na preparação das massas cerâmica.....	54
Tabela 5.2	Relação dos minerais encontrados nas matérias-primas por difração de raios X.....	56
Tabela 5.3	Principais elementos encontrados nas matérias-primas.....	58
Tabela 5.4	Valores referentes ao módulo de ruptura atingido para cada grupo de composições em função de temperatura de sinterização utilizada.....	66
Tabela 5.5	Porcentagem mínima de absorção de água encontrada para as composições de porcelanas aluminosas em função das temperaturas de sinterização.....	67
Tabela 5.6	Porcentagem máxima de retração linear encontrada para as composições de porcelanas aluminosas em função das temperaturas de sinterização.....	68
Tabela 5.7	Valores da máxima densidade encontrada para as composições de porcelanas aluminosas e as respectivas temperaturas de sinterização.....	69
Tabela 5.8	Elementos encontrados na microanálise EDS e a quantidade de cada elemento, para uma composição A-KNaTi, contendo nitrato de potássio, carbonato de sódio e óxido de titânio.....	77
Tabela 5.9	Valores referentes ao módulo de ruptura atingido para cada grupo de composições em função de temperatura de sinterização utilizada.....	84
Tabela 5.10	Porcentagem mínima de absorção de água encontrada para as composições de porcelanas aluminosas em função das temperaturas de sinterização.....	85
Tabela 5.11	Porcentagem máxima de retração linear encontrada para as composições de porcelanas silicosas em função das temperaturas de sinterização.....	86

Tabela 5.12	Valores da máxima densidade encontrada para as composições de porcelanas silicosas e as respectivas temperaturas de sinterização.....	87
Tabela 5.13	Valores referentes ao módulo de ruptura atingido para cada grupo de composições em função de temperatura de sinterização utilizada.....	101
Tabela 5.14	Porcentagem mínima de absorção de água encontrada para as composições de porcelanas aluminosas em função das temperaturas de sinterização.....	102
Tabela 5.15	Porcentagem máxima de retração linear encontrada para as composições de porcelanas aluminosas silicosas em função das temperaturas de sinterização.....	103
Tabela 5.16	Valores da máxima densidade encontrada para as composições de porcelanas aluminosas silicosas e as respectivas temperaturas de sinterização.....	104

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	OBJETIVOS.....	19
2.1	Objetivos Gerais.....	19
2.2	Objetivos Específicos.....	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1	Porcelanas.....	20
3.1.1	Histórico da Porcelana.....	20
3.2	Matérias – Prima.....	21
3.2.1	Argilas Plásticas.....	22
3.2.2	Argilas Fundentes.....	22
3.2.3	Caulim.....	22
3.2.4	Fundentes.....	23
3.2.5	Feldspato.....	23
3.3	Sinterização.....	24
3.3.1	Sinterização via Fase Líquida.....	24
3.3.1.1	Fatores termodinâmicos e cinéticos.....	27
3.3.1.2	Estágio inicial da sinterização via fase líquida.....	31
3.3.1.3	Estágio intermediário da sinterização via fase líquida.....	32
3.3.1.4	Estágio final da sinterização via fase líquida.....	33
3.3.1.5	Transformações de Fases e Desenvolvimento Microestrutural durante a sinterização de Porcelanas Triaxiais.....	35
3.4	Propriedades Mecânicas das Porcelanas.....	39
3.4.1	Influência da Mulita.....	39
3.4.2	Influencia da Matriz Vítreas.....	40
3.4.3	Influencia das partículas dispersas na Matriz Vítreas.....	40
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1	Matérias – primas.....	42

4.2	Caracterização das matérias-primas.....	42
4.2.1	Distribuição do tamanho de partículas.....	43
4.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	43
4.2.3	Difratometria de raios X.....	44
4.3	Composições estudadas.....	45
4.3.1	Composições dopadas com fontes de óxido.....	46
4.4	Preparação das composições.....	47
4.5	Caracterização das porcelanas sinterizadas.....	48
4.5.1	Densidade Aparente.....	48
4.5.2	Retração linear na queima.....	49
4.5.3	Absorção de água.....	49
4.5.4	Porosidade aparente.....	50
4.5.5	Medida de módulo de ruptura através de flexão em três pontos..	50
4.5.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
4.5.7	Microanálise por energia dispersiva EDS.....	52
4.5.8	Difratometria de raios X.....	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1	Caracterização das matérias-primas.....	53
5.1.1	Distribuição granulométrica.....	53
5.1.2	Difratometria de raios X.....	54
5.1.3	Microscopia eletrônica de varredura das matérias-primas.....	56
5.1.4	Fluorescência de raios X.....	57
5.2	Caracterização inicial dos corpos sinterizados.....	58
5.2.1	Porcelanas aluminosas.....	59
5.2.1.1	Microscopia eletrônica de varredura das composições Aluminosas.....	69
5.2.1.2	Espectros de difração de raios x das amostras sinterizadas.....	74
5.2.1.3	Microanálise por energia dispersiva EDS.....	75
5.2.2	Porcelanas Silicosas.....	77
5.2.2.1	Microscopia eletrônica de varredura das composições silicosas..	87
5.2.2.2	Difratometria de raios X.....	92

5.2.3	Porcelanas Alumino-Silicosas.....	94
5.2.3.1	Microscopia eletrônica de varredura das composições Alumínio – Silicosas.....	104
5.2.3.2	Difratometria de raios X.....	109
5.3	Discussão Geral.....	111
6	CONCLUSÃO.....	112
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	114
8	REFERÊNCIAS.....	115

1 - INTRODUÇÃO

Porcelanas podem ser definidas como impermeável e sonora. Ela se distingue de outros produtos cerâmicos, especialmente pela sua vitrificação, resistência a dureza, com porosidade residual menor que 0,5%. E ela pode ser esmaltada ou não e normalmente possui coloração branca, com textura fina [1,2]. Devido ao baixo custo das matérias-primas são utilizadas na fabricação de uma imensa variedade de produtos [3,4], tais como: Porcelana dentária, ladrilhos, porcelana dura, azulejos, cerâmica branca semivitrificada, cerâmica branca vitrificada. Dentre os diversos tipos de porcelanas, as porcelanas triaxiais são as mais utilizadas, estas são formadas basicamente por caulim, feldspato e quartzo e/ou alumina [5-7]. Durante a sinterização ocorrem diversas reações químicas, as quais são influenciadas pela temperatura, pelo tempo, pela atmosfera do forno e principalmente pela composição da mistura [8]. Essas reações promovem a formação das fases existentes na porcelana, e que vão determinar a sua resistência mecânica final [6,8,9]. As principais reações que ocorrem durante o processo de sinterização do sistema caulim-feldspato-quartzo são [10-13]: a formação da mulita (primária e secundária), a mudança de fase do quartzo e a formação de fase líquida.

Após a sinterização as principais fases cristalinas encontradas em uma porcelana são: a mulita, que pode aparecer em mais de uma forma e o quartzo e/ou a alumina, sendo que estas fases cristalinas ficam envolvidas por uma matriz vítrea [14]. A forma, tipo e quantidade de mulita e a taxa de dissolução do quartzo e/ou alumina dependem da composição local da fase líquida presente durante o processo de sinterização [6,15]. A temperatura é um fator de grande importância durante a sinterização [8], pois juntamente com a composição determinam a microestrutura da porcelana. Assim, uma pequena modificação na composição tanto das matérias-primas quanto na massa cerâmica, já é suficiente para alterar as características da fase líquida e por consequência as propriedades das porcelanas [6,8]. Sendo de conhecimento que óxidos de sódio (Na_2O), de potássio (K_2O) e de titânio (TiO_2) estão presentes na maioria das matérias-primas naturais utilizadas na fabricação das porcelanas e conhecendo que estes óxidos atuam como modificadores de rede nas estruturas de vidros, alterando a viscosidade e as propriedades mecânicas [16], a presença destes óxidos alteram de maneira significativa o desenvolvimento da

microestrutura e as propriedades mecânicas das porcelanas. Desta forma o entendimento das alterações provocadas por estes óxidos durante a sinterização é a chave para se ter um maior controle das propriedades mecânicas das porcelanas.

2- OBJETIVOS

2.1 - Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência da presença de óxidos de sódio, potássio e Titânio sobre a fase vítrea, e o efeito gerado na microestrutura e não módulo de ruptura de porcelanas triaxiais silicosas, aluminosas e alumínio - silicosas.

2.2 - Objetivos Específicos

- Entender a influência dos óxidos de Na, K e Ti nas temperaturas de sinterização porcelanas aluminosas e silicosas.
- Entender a influência dos óxidos de Na, K e Ti na microestrutura de porcelanas aluminosas e silicosas.
- Entender a influência dos óxidos de Na, K e Ti no módulo de ruptura de porcelanas aluminosas e silicosas.

3 - REVISÃO

3.1 - Porcelanas

Porcelanas podem ser definidas como uma cerâmica policristalina, podem ser esmaltadas ou não e são normalmente brancas, impermeável, sonora, com menos de 0,5% de porosidade residual [1], e se distingue de outros produtos cerâmicos pela sua vitrificação [17,18].

3.1.1 - Histórico da Porcelana

A cerâmica é à base dos utensílios doméstico desde o início da humanidade. Evidencias apontam que as primeiras peças de porcelanas foram confeccionadas na China durante a Dinastia Han (206 A. C. – 220 D. C.), essa porcelana já se caracterizava-se pela sua brancura, translúcidas e dureza elevada, sendo que essa massa cerâmica era composta basicamente de caulim e feldspato [19]. A partir de então a porcelana passou a ser utilizada em inúmeros objetos, desde louças decorativas a produtos industriais [5,20].

As porcelanas chinesas desde muito tempo foram vista como produto de alta qualidade, sendo introduzida na Europa no século XIII, por Marco Polo e desde então por muito tempo tentou-se fabricar uma porcelana com as mesmas qualidades das vindas da China [20].

No final do século XVI, em Florença, foi obtida pela primeira vez uma porcelana de pasta tenra, porém foi somente em Meissen, com Johann Friedrich Böttger em 1708 [1], que se conseguiu desenvolver uma porcelana de alta qualidade, chamada de porcelana Böttger. Essa porcelana consistia de cristais de mulita em uma matriz vítrea de silicato de cálcio [21], em sua composição não existia quartzo. Após a morte de Böttger, sua fórmula foi modificada, e passou a incluir o feldspato, permitindo assim uma diminuição da temperatura de queima. Nos anos que se seguiram, houve um grande desenvolvimento das porcelanas na Europa e no

início de século XIX, as principais classes das porcelanas já haviam sido desenvolvidas.

As principais porcelanas utilizadas na atualidade são as porcelanas triaxiais, as quais são constituídas basicamente por três matérias-primas naturais: argilas cauliníticas, feldspato e quartzo ou alumina. Sendo que a alumina aumenta a resistência mecânica do sinterizado [6,7,20].

Estas porcelanas atualmente são utilizadas na fabricação de uma grande quantidade de produtos cerâmicos, sendo estes: peças sanitárias, porcelanas de mesa, porcelana dentária, artefatos de decoração, revestimento e isoladores elétricos entre outros produtos.

As porcelanas triaxiais são as mais utilizadas, também para a fabricação dos isoladores elétricos. Sendo que a primeira aplicação da porcelana nesta área ocorreu na Alemanha, em 1849, quando Von Siemens usou a porcelana como isolador elétrico na linha de telégrafo entre Berlin e Frankfurt [22].

3.2 - Matérias – Primas

De acordo com as matérias-primas utilizadas, as massas que compõem os corpos cerâmicos, e em especial as porcelanas, podem ser classificadas como simples ou natural e composta ou artificial; sendo:

Massa simples ou natural: são massas formadas por uma só matéria-prima, que satisfazem as necessárias proporções entre os minerais, permitindo a fabricação da peça cerâmica.

Massa composta ou artificial: são massas formadas pela mistura de diversas matérias-primas, por exemplo, as massas triaxiais de porcelanas [23].

As matérias-primas cerâmicas podem ser classificadas como plásticas, que são os materiais argilosos, e não-plásticos que são os fundentes (inertes, carbonatos, talcos). As matérias-primas plásticas são essenciais na fase de conformação e conferem características como trabalhabilidade e resistência mecânica a verde, e no processamento térmico, estrutura e cor. As matérias-primas não-plásticas também atuam nas fases de conformação e secagem, diminuindo a retração e favorecendo a secagem, e atuam de forma relevante na fase do

processamento térmico, controlando as transformações, deformações e a sinterização [23-25].

A seguir serão descritas as principais matérias-primas que compõe a formulação de uma porcelana.

3.2.1 - Argilas Plásticas

As argilas plásticas são compostas geralmente de argilas cauliníticas, ricas em matéria orgânica e ácidos húmicos e outros argilominerais subordinados como a illita, com variável conteúdo de quartzo, feldspato e micas. Essas argilas apresentam uma coloração clara ou branca a 1250°C, e apresentam grande plasticidade, e elevada resistência mecânica a verde [23, 26]. São usadas em massa cerâmica como componente para conferir resistência mecânica e plasticidade antes da queima [5].

3.2.2 - Argilas Fundentes

As argilas fundentes são compostas por uma mistura de argilominerais, que incluem a illita e a caulinita, com proporção variada de quartzo e outros minerais não-plásticos, com presença de alguns óxidos fundentes [23].

3.2.3 - Caulim

Material composto essencialmente pelo argilomineral caulinita, podendo entrar em adição ou substituir às argilas plásticas, apresentando plasticidade e resistência mecânica a seco inferiores as apresentadas pelas argilas, porém apresentam comportamento na queima semelhante ou superior, além do menor conteúdo de matéria orgânica. O caulim tem grande importância no desenvolvimento da microestrutura das porcelanas, pois a proporção de mulita presente na microestrutura depende do teor de caulim da massa [23, 27, 28].

3.2.4 - Fundentes

A importância da adição de um material fundente na massa da porcelana é para diminuir a temperatura de formação de fase líquida durante o processo de queima. O líquido formado, dependendo da viscosidade, tende a diminuir ou eliminar a porosidade devido ao preenchimento das cavidades do corpo cerâmico [29].

3.2.5 - Feldspato

Como os feldspatos são os fundentes mais utilizados na indústria de cerâmica, é necessário considerar algumas características durante sua escolha. São elas: as fases principais, as fases secundárias (contaminantes), as impurezas e a granulometria.

Os elementos mais eficientes para promover a formação de fase líquida são os óxidos alcalinos (Li_2O , Na_2O e K_2O) e alcalinos terrosos (CaO e MgO) [12,16].

Dentre os feldspatos mais utilizados, destacam-se: os feldspatos potássico (KAlSi_3O_8) (ortoclásios); e os feldspatos de sódicos ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) (albita); e também existem outros, tais como: anortoclásio [$(\text{Na,K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$]; anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$); espodumênio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$); petalita ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$). O ortoclásio e a albita são os feldspatos mais comumente empregados. O óxido de potássio forma eutéticos a temperaturas mais baixas, enquanto que o óxido de sódio é responsável por valores de viscosidade menores [19-31].

Chatterjee et al [32], estudou a adição de diferentes proporções de feldspatos de sódio e de potássio nas propriedades das porcelanas. Ele verificou que a adição de feldspato sódico ao potássico favorece a formação da fase líquida devido à formação de um eutético de mais baixa temperatura. A maior formação de fase líquida deu-se em proporções de 60% de feldspato de sódio e 40% de feldspato de potássio.

3.3 - Sinterização

Define-se sinterização como o processo pelo qual agregados de pós compactados ou não, são transformados em corpos sólidos por mecanismos de transporte atômico difusionais a temperaturas abaixo do ponto de fusão do constituinte principal. Durante o processo ocorre a redução de energia livre do sistema através da diminuição da superfície específica do material. Resulta daí a formação de contornos de grãos e crescimento de pescoço entre as partículas, levando o sistema a densificação e conseqüentemente à contração volumétrica [33, 34], conforme esquema mostrado na figura 3.1.

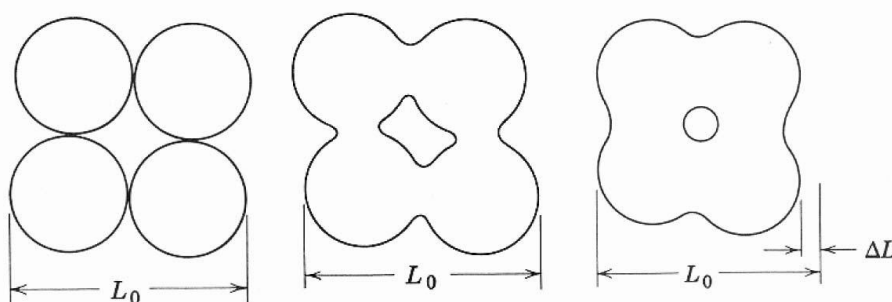


Figura 3.1 Representação esquemática das etapas ocorrentes na sinterização de pós cerâmicos [8].

Os principais processos de sinterização são:

- Sinterização via estado sólido e;
- Sinterização via fase líquida.

Nas porcelanas o principal processo de sinterização é a sinterização via fase líquida, o que traz grande importância apresentar uma revisão mais aprofundada desta sinterização uma vez que é indispensável para as discussões futuras.

3.3.1 - Sinterização via Fase Líquida

A sinterização via fase líquida teve origem na antiguidade e ainda nos dias atuais é utilizada na fabricação de uma grande gama de produtos cerâmicos,

tais como: porcelanas, ferramentas de corte feitas de carbetos, cerâmicas refratárias entre outros produtos. A grande vantagem da sinterização via fase líquida, quando comparada com a sinterização no estado sólido, é que a presença de uma fase líquida provoca a diminuição do tempo e da temperatura de sinterização [8, 9].

Nos sistemas onde a reatividade entre as matérias-primas é baixa, a tensão superficial da fase líquida é que determina a taxa de sinterização, e a evolução microestrutural que ocorre a altas temperaturas é determinada pelas energias superficiais. Neste caso três fatores são predominantes: a solubilidade do sólido no líquido, o molhamento dos grãos sólidos pelo líquido e a difusão dos íons da fase sólida através do líquido [8].

Portanto quando as energias superficiais são dominantes, a densificação ocorre em quatro estágios conforme mostrado na figura 3.2.

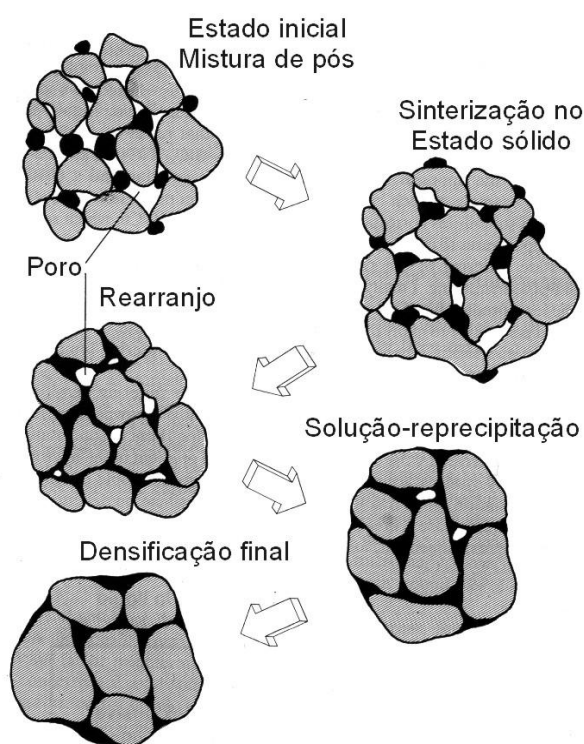


Figura 3.2 Representação esquemática dos estágios de sinterização ocorrente em uma sinterização via fase líquida [8]

O primeiro estágio é de aquecimento, no qual o pó compactado é aquecido até a formação do líquido. Durante este estágio ocorre uma sinterização no estado sólido, onde as partículas de pó se unem e formam uma estrutura sólida. Com o aumento da temperatura alguns constituintes da microestrutura começam a

se fundir existindo aí a formação de uma fase líquida. Após a formação desta fase líquida ocorrem três estágios de sinterização: estágio inicial, estágio intermediário e estágio final [8], conforme visto na figura 3.1.

No estágio inicial ocorre o aparecimento do líquido, o qual provoca uma rápida densificação através do rearranjo das partículas existente na massa cerâmica. Quando a quantidade de líquido formada for suficientemente alta, a densificação total pô ser atingida já neste estágio [8,20].

No estágio intermediário ocorre o processo de dissolução – reprecipitação, no qual pequenos grãos são dissolvidos no líquido e reprecipitados em grão maiores. Este processo é chamado de “Ostwald ripening” e leva a um aumento do tamanho médio dos grãos. O processo de dissolução – reprecipitação contribui também para a densificação, pois ocorre uma acomodação da forma dos grãos, permitindo assim, que haja um melhor empacotamento desses grãos que constituem a estrutura da massa cerâmica [8]

No estágio final da sinterização via fase líquida, a porosidade residual é eliminada por processos de sinterização no estado sólido.

A quantidade de líquido formado durante o processo de sinterização influencia diretamente os estágios característicos ocorrentes na sinterização. Pois quanto maior for a quantidade de líquido formado, maior será o efeito do rearranjo, por outro lado, quanto menor a quantidade de líquido, menor a participação do rearranjo e maior a participação da dissolução – reprecipitação e da sinterização no estado sólido [8].

Os processos de densificação após a formação do líquido ocorrem através de uma sobreposição das etapas em alguns períodos de tempos durante o processo de sinterização via fase líquida. O rearranjo é o primeiro processo a ocorrer e produz uma grande densificação em um tempo muito pequeno quando comparado à dissolução – reprecipitação e a sinterização no estado sólido [8]. A figura 3.3 mostras esquematicamente as etapas ocorrentes durante a sinterização via fase líquida.

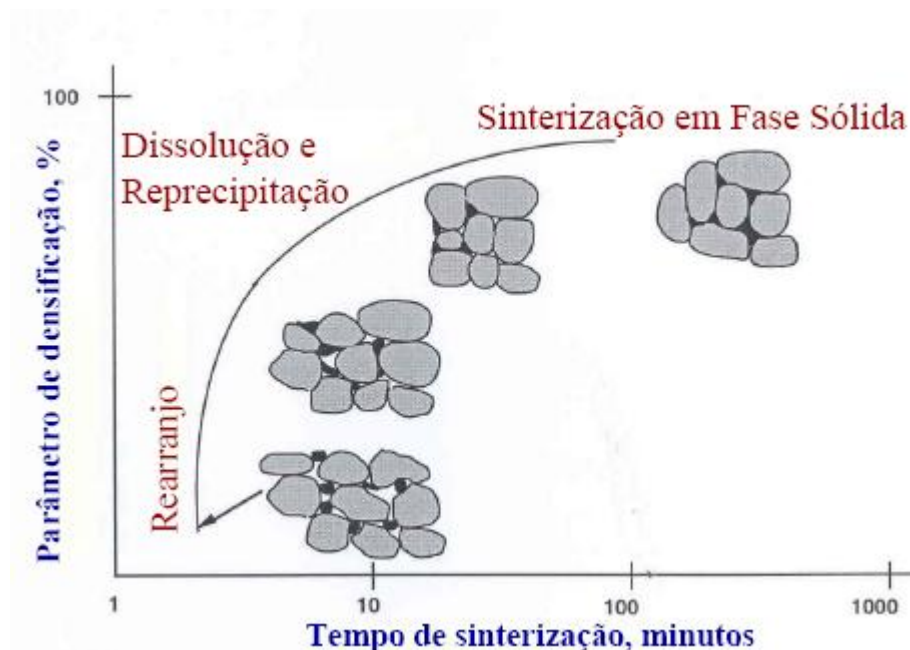


Figura 3.3 Esquema dos estágios de sinterização ocorrentes na sinterização via fase líquida, levando em consideração o tempo de sinterização [35].

3.3.1.1 - Fatores termodinâmicos e cinéticos

O início da sinterização via fase líquida se dá a partir de uma condição de não equilíbrio envolvendo uma mistura de pós de diferentes composições. A partir daí os fatores termodinâmicos e cinéticos é que irão definir o comportamento da microestrutura durante a sinterização. Os fatores que mais influenciam são: molhamento, solubilidade do sólido, capilaridade, ângulo de contato, força de contato e a viscosidade do líquido formado durante a sinterização [8].

Na sinterização via fase líquida, o sólido deve ser solúvel no líquido, e o líquido deve molhar por completo o cristal sólido e não reagir com ele. A quantidade de líquido na sinterização é determinada pela combinação da temperatura de sinterização e composição da massa cerâmica [8].

Um conceito básico da sinterização via fase líquida é o molhamento do sólido pelo líquido. Ele pode ser explicado em termos das energias superficiais, ou seja, quando um líquido é colocado sobre um sólido, a superfície do líquido é conformada de maneira a minimizar todas as energias interfaciais existentes entre o sólido, o líquido e o vapor [35,36]. Se a energia interfacial sólido-líquido é alta, o

líquido tende a ter a forma de uma esfera, caracterizando baixa molhabilidade, conforme figura 3.5 (a). Se a energia interfacial sólido-vapor é alta, o líquido tende a se espalhar pela superfície de contato, caracterizando alta molhabilidade, figura 3.5 (b). No entanto entre os dois extremos existe a condição de equilíbrio que se situa em uma faixa de molhamento parcial, conforme Figura 3.4 (c). O ângulo entre a superfície sólido e a tangente à superfície do líquido no ponto de contato é chamado de ângulo de contato θ [8,35,36].

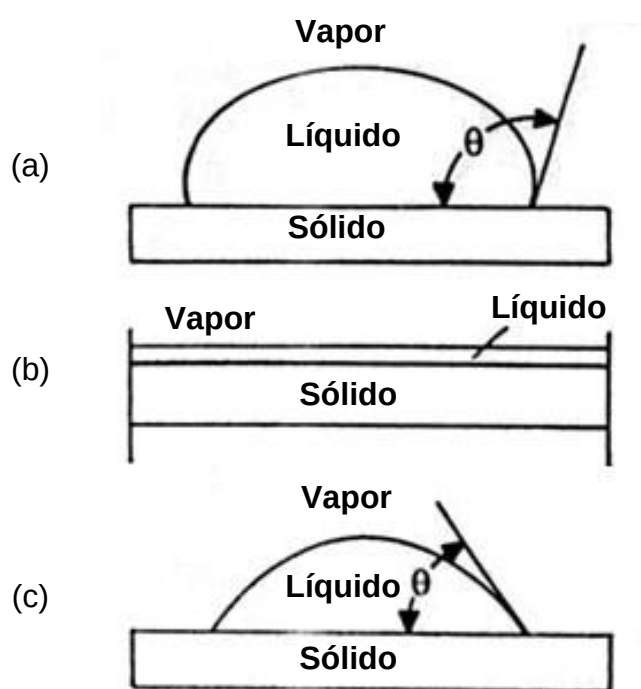


Figura 3.4 Representação geométrica das condições de equilíbrio entre as fases sólido-líquido-vapor para um líquido que (a) não molha o sólido, (b) espalha e (c) molha o sólido [8].

Na figura 3.4, quando $\theta > 90^\circ$ o líquido não molha o sólido, quando $\theta < 90^\circ$ o líquido molha o sólido e quando $\theta = 0^\circ$ ocorre o espalhamento. O espalhamento é um processo cinético associado ao molhamento sendo importante principalmente no início da formação do líquido, pois este se forma em algumas regiões da microestrutura, e para que esse líquido se espalhe uniformemente sobre todas as partículas sólidas da microestrutura, ele deve molhar a superfície sólida [9].

Durante o molhamento, pode ocorrer duas restrições que alteram o molhamento, são eles: a presença de impurezas superficiais e a temperatura. A presença de impurezas altera os valores das energias superficiais e a elevação da temperatura reduz o ângulo de contato devido ao aumento de solubilidade do sólido no líquido [9].

A sinterização via fase líquida é influenciada pela solubilidade do sólido no líquido e vice e versa. Elas se diferem principalmente na direção do fluxo de massa. A solubilidade do líquido no sólido é definida como um líquido que é absorvido pelo sólido, devido à ocorrência do processo de difusão. Assim uma alta solubilidade do líquido no sólido leva a formação de uma fase líquida transiente durante a sinterização. Desta maneira para uma clássica sinterização via fase líquida, a solubilidade do sólido no líquido deveria ser alta, enquanto a solubilidade do líquido no sólido deveria ser baixa. Quanto maior a solubilidade do sólido no líquido melhor é a densificação por sinterizado [8].

Quanto menor o tamanho de partículas da microestrutura tem se uma solubilidade mais elevada do sólido no líquido.

A capilaridade também é um fator que modifica o comportamento da sinterização via fase líquida, pois quando o líquido molha o sólido, ele também consegue fluir para o interior dos poros, inclusive para os poros menores. A capilaridade resulta em uma forte força de densificação durante a formação do líquido. Essa capilaridade leva ao rearranjo das partículas, a densificação e a formação dos contatos entre as partículas [8].

Para um líquido que molha a superfície sólida, a força de capilaridade é de atração. Essa força atrativa tenta encostar uma partícula na outra. Já para o caso de um líquido que não molha as partículas, o líquido causa uma força de repulsão, separando as partículas [8]. Estas duas condições são mostradas na figura 3.5.

Devido à força de capilaridade, os contatos entre as partículas molhadas pelo líquido ficam sob compressão. A ordem de grandeza da pressão de contato varia com o tamanho de grão, com a energia superficial e com o tamanho do contato. Quando as partículas são esféricas, e com tamanho de aproximadamente $1\mu\text{m}$ e com energia superficial de 1 J/m^2 , a tensão é próximo dos 10MPa no ponto de contato entre as partículas. É essa tensão, que durante os estágios iniciais de sinterização via fase líquida que causam o rearranjo das partículas [8,35].

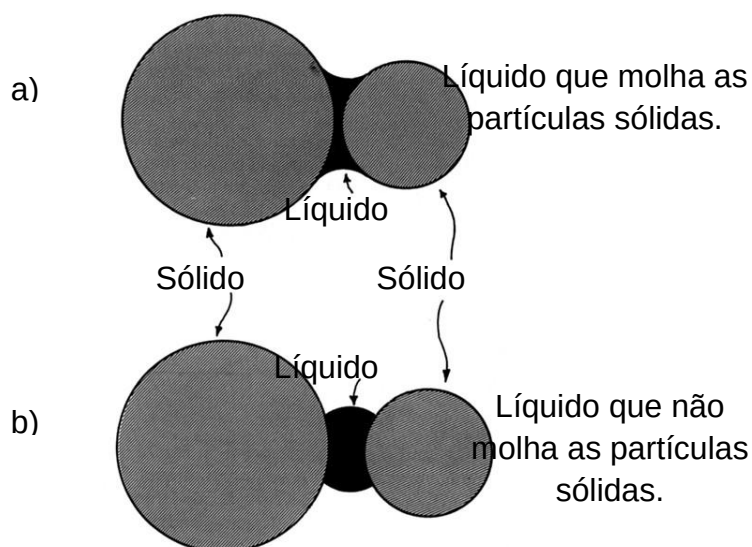


Figura 3.5 Efeito dos extremos do ângulo de contato (a) corresponde a um líquido que molha as partículas e (b) corresponde a um líquido que não molha o sólido [35].

Junto com o rearranjo das partículas ocorre uma mudança no tamanho dos poros. Onde os poros grandes crescem e os poros pequenos retraem, assim, as regiões com maior densidade de empacotamento retraem preferencialmente. Para grandes ângulos de contato, as forças repulsivas causam uma expansão na mesma proporção da quantidade de líquido presente [8].

Para partículas com formas irregulares a situação é um pouco diferente. Pois para uma baixa fração volumétrica de líquido, nas vizinhanças dos contatos entre as partículas existentes na microestrutura, existe a ocorrência de um torque devido a falta de alinhamento dos centros das partículas. Esse torque existente leva a ocorrência do rearranjo das partículas, colocando as respectivas superfícies planas em perfeito contato. A força que aparece em uma partícula irregular varia com quantidade de líquido elevada a $1/3$. Já a do torque varia com a quantidade de líquido elevado a $1/2$. Com isso existe diferença de comportamento entre as partículas esféricas e as partículas de forma irregular. Nas partículas com forma de esferas a capilaridade diminui com o aumento da fração volumétrica do líquido, enquanto para as partículas de forma irregular, a força de capilaridade aumenta com o aumento da fração volumétrica do líquido. Porém na prática, ambos os sistemas apresentam um bom rearranjo para quantidade de líquido variando aproximadamente entre 30 a 40% [8,35].

3.3.1.2 - Estágio inicial da sinterização via fase líquida

A sinterização via fase líquida começa com a formação do líquido. Este, em função da condução térmica se forma na superfície do compactado e depois migra para as regiões mais internas. O líquido formado molha as partículas sólidas presentes na microestrutura, dando início a formação do pescoço existente entre as partículas, espalhando-se e juntando as partículas por força de capilaridade, provocando assim a densificação.

A densificação por rearranjo ocorre em frações de segundos após a formação do líquido [8].

Durante o processo de rearranjo das partículas, estas podem rodar e deslizar várias vezes umas sobre as outras, pois estão lubrificadas pela camada de líquido existente entre elas [9]. As partículas com formas irregulares oferecem uma maior resistência ao rearranjo, resultante da alta fricção existente entre as partículas.

A quantidade de líquido formado durante o processo de sinterização é importante para o rearranjo, pois se existir uma quantidade suficiente de líquido para preencher os interstícios entre as partículas (aproximadamente 30 a 40% em volume), pode ocorrer uma densificação completa somente com o rearranjo. Porém na maioria dos sistemas, no qual ocorre sinterização via fase líquida, é normalmente usado menos de 20% em volume de líquido, para evitar efeitos de deformação na peça.

Quando a microestrutura do compacto é composta por partículas de tamanhos pequenos, o rearranjo ocorre de maneira mais eficiente devido à alta força de capilaridade entre as partículas. Compactados formados com partículas de tamanho maior do que $33\mu\text{m}$, praticamente não apresentam rearranjo, enquanto que, em compactados com partículas menores que $3\mu\text{m}$, a maior densificação ocorre por rearranjo [8].

O empacotamento a verde do compactado pode influenciar diretamente na maneira como o líquido irá se distribuir no seu interior durante a sinterização via fase líquida. Pois o líquido tende a preencher primeiro os poros menores e somente irá preencher os poros maiores se existir quantidade suficiente de líquido ou quando ocorrer a retração do compactado. Como consequência, quando o líquido é formado, ele tende a migrar para as regiões mais densamente empacotadas do compactado e

somente mais tarde, durante a retração é que as regiões menos densas se tornarão ricas em líquido [9,37].

3.3.1.3 - Estágio intermediário da sinterização via fase líquida

A quantidade de líquido formada durante a sinterização via fase líquida é suficiente para promover uma densificação total ao término do rearranjo. A partir deste instante, começa então o estágio intermediário no qual a dissolução-reprecipitação torna-se o processo dominante para densificação. Neste estágio ocorre a dissolução do sólido no líquido e a posterior precipitação nos grãos existentes (surtem os grãos). O processo de dissolução-reprecipitação é caracterizado por uma série de fatores ocorrentes que influenciará no desenvolvimento da microestrutura final do compactado, são eles: dissolução de pequenos grãos, arredondamento dos grãos, densificação, crescimento dos grãos, acomodação da forma dos grãos e desenvolvimento do esqueleto rígido da microestrutura formado pelo sólido. A dissolução de pequenos grãos no líquido e a precipitação nos grãos maiores é conhecida como processo de “Ostwald ripening” [33]. Este processo ocorre devido à diferença de solubilidade entre os grãos pequenos e os grãos grandes.

Pela acomodação da forma dos grãos, é possível conseguir um empacotamento mais eficaz devido o melhor preenchimento dos grãos nos espaços vazios que existiam na microestrutura [8,35]. Existem três maneiras pelas quais o acomodamento dos grãos pode levar a densificação, os quais são mostrados na Figura 3.6.

O mecanismo mostrado na figura 3.6 (a) é resultado de densificação pela aproximação dos centros dos grãos vizinhos. No segundo caso, Figura 3.6 (b), o mecanismo envolve a dissolução de pequenos grãos e a sua reprecipitação nos grãos maiores (Ostwald ripening). Neste mecanismo não necessariamente ocorre a aproximação dos centros dos grãos, mas a densificação ocorre pelo melhor preenchimento dos espaços vazios existentes na microestrutura. E no terceiro caso, figura 3.6 (c), o mecanismo envolve o crescimento do pescoço formado pelo contato dos grãos através de difusão no estado sólido. Este terceiro mecanismo ocorre de maneira bem mais lenta que os outros dois mencionados, e só se torna importante

quando a dissolução do sólido no líquido é muito baixa. Os três mecanismos contribuem para um melhor empacotamento dos grãos e conseqüentemente para uma maior densificação [8].

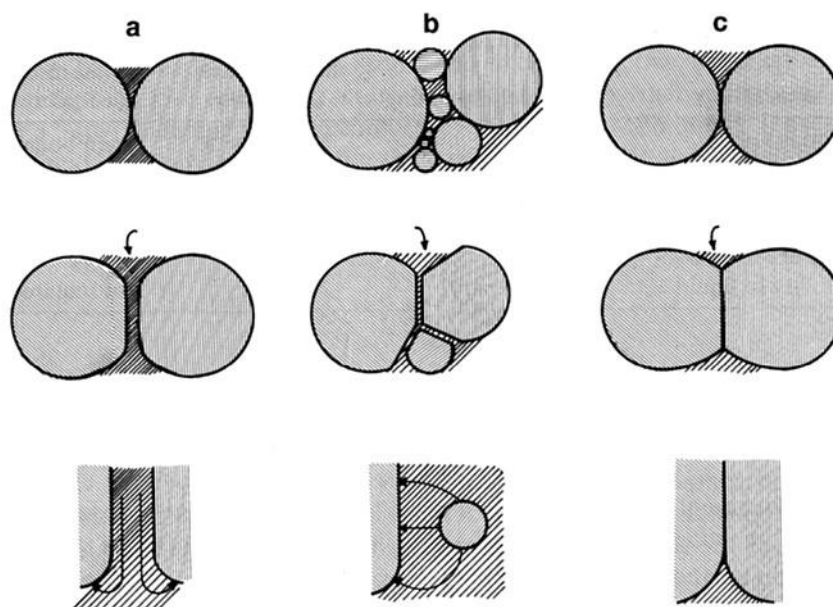


Figura 3.6 Diagrama esquemático de possíveis mecanismos de acomodação da forma dos grãos e de crescimento de pescoço durante os estágios intermediários de sinterização via fase líquida: (a) formação de contatos planos, (b) dissolução de grãos pequenos e (c) difusão no estado sólido [8].

Durante a dissolução-reprecipitação, a solubilidade do sólido no líquido é aumentada devido à pressão nos pontos de contato entre os grãos, provocada pelas forças de capilaridade [9].

3.3.1.4 - Estágio final da sinterização via fase líquida

No estágio final de sinterização, um esqueleto sólido e rígido é formado, o qual inibe a densificação. Esse esqueleto sofre uma lenta densificação pela sinterização no estado sólido, porém se existir solubilidade sólida no líquido, um rápido processo de transporte pelo líquido pode ocorrer. Durante o estágio final, os poros interconectados formam esferas isoladas e a porosidade total passa a ser menor que 8%, gerando uma microestrutura de grãos sólidos envolvidos pelo líquido e poros isolados [8].

Porem neste estágio final de sinterização ocorre alguns fatores que inibem a densificação total do produto, dentre eles o principal é o gás preso no interior do poro. Isto ocorre quando a sinterização é feita em uma atmosfera com gás que não a difunde pela matriz. Assim a densificação pára quando o aumento da pressão dentro do poro, devido à diminuição do mesmo, se iguala a força da tensão superficial [8,9], a qual é dada por:

$$P_p = 4 \frac{\gamma_{LV}}{d_p} \quad (3.1)$$

Onde:

P_p - é a pressão de gás no interior do poro;

γ_{LV} - é a energia superficial líquido - vapor;

d_p - é o tamanho do poro.

Devido a esse efeito existe um limite de porosidade final. Quando se tem um gás totalmente insolúvel preso no interior do poro, normalmente só se atinge uma densidade menor que 99%.

Também existe a geração de gases, vindos da decomposição de produtos presentes no material sinterizado. A pressão dos gases, vinda da decomposição, limita a densidade do corpo sinterizado e em alguns casos, para sinterizações prolongadas ou em temperaturas elevadas, após atingir um máximo a densidade começa a cair levando a uma expansão do material.

Esses poros formados pelos gases presos podem crescer através do processo de coalescência, no qual os poros se juntam e formam poros maiores, bem como pelo processo de “Ostwald ripening” [8]. Para que o crescimento ocorra através do processo de “Ostwald ripening”, é necessário que os gases apresentem uma certa difusão através da matriz e que exista uma distribuição inicial de tamanhos de poros. Como em poros de tamanhos menores a pressão interna é maior que nos poros maiores, o gás tende a se difundir para a matriz passando dos poros menores para os poros maiores, gerando um aumento médio e uma diminuição da pressão interna desses poros. Assim, para prolongados tempos de sinterização ou em temperaturas elevadas, a densidade do compactado diminui devido à porosidade do mesmo aumentar levando a uma expansão de volume no compactado, prejudicando a resistência mecânica do compactado [8].

3.3.1.5 - Transformações de Fases e Desenvolvimento Microestrutural durante a sinterização de Porcelanas Triaxiais

Como nas porcelanas aproximadamente mais de 10% do volume é de fase vítrea, essa fase tem grande importância na resistência mecânica das porcelanas, é em meio a essa fase vítrea que estão presentes outros elementos, como o quartzo e a alumina. Sendo que o tamanho das partículas do quartzo tem fator predominante na resistência mecânica das porcelanas, pois quanto maior o tamanho do grão de quartzo, menor será a resistência mecânica da porcelana.

A presença de partículas cristalinas dispersas na matriz vítrea, como é o caso da mulita, atua no sentido de barrar a propagação de trincas, sendo que a fase vítrea é propícia para propagação de trincas por ser uma região de menor resistência mecânica. Portanto, um aumento na quantidade de fases cristalinas, leva a um aumento da resistência mecânica, porém pode levar a uma redução na translucidez do material [38]. Já o aumento da dissolução de quartzo acentua a reação entre a fase líquida e a mulita, aumentando a quantidade de mulita presente na microestrutura. Sabendo que existe a formação de mulita primária e secundária nas porcelanas, maiores temperaturas de queima, são favoráveis a formação de mulita, dependendo esta ainda da granulometria das matérias - primas e da presença de fundentes fortes. O teor de mulita pode variar bastante nas estruturas das porcelanas, isso acontece devido à intensidade de sua reação com a fase vítrea que pode variar dependendo das condições experimentais. E os principais fatores que afetam a intensidade destas reações são:

- a temperatura de sinterização;
- a granulometria das matérias-primas;
- o teor de quartzo;
- a composição química dos feldspatos.

Estes parâmetros determinam diretamente a composição da fase líquida (vítrea) que por sua vez afeta diretamente a microestrutura das porcelanas, influenciando na resistência mecânica [38].

O feldspato tem a finalidade de durante a sinterização das porcelanas triaxiais atuar como fundente, caracterizando este processo por sinterização via fase líquida. Os feldspatos comumente usados em cerâmicas são os feldspatos

potássicos ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) ou os feldspatos sódicos ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), ambos com a mesma finalidade, porém o feldspato potássico historicamente é o fundente mais utilizado nas porcelanas pois ao fundir gera um líquido com viscosidade maior que o feldspato sódico[39] o que leva a uma menor possibilidade de deformação piropelástica.

As porcelanas são materiais compostos por mais de uma fase cristalina, o que lhes classifica como materiais multifásicos, produzidos com matérias-primas naturais, o que lhes conferem baixo custo de suas matérias – primas, e baixo custo dos produtos fabricados, proporcionando uma imensa variedade de produtos cerâmicos [18]. Nestes materiais, a ligação do tipo iônica com forte caráter covalente [3] restringe a mobilidade dos elétrons, o que faz com que estes materiais sejam bons isoladores elétricos [40] e tenham grande aplicação na indústria eletroeletrônica.

As porcelanas triaxiais são as mais utilizadas, e são formadas basicamente por caulim (argila), feldspato e quartzo e/ou alumina.

Para a composição da porcelana, prefere-se a utilização da argila caulínica, a fim de fornecer a caulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), que durante a sinterização irá se decompor e formar os cristais de mulita, conferindo-lhe uma resistência mecânica mais elevada, sendo esses cristais chamados de mulita primária. Pode ser usado o caulim ao invés da argila como fonte de caulinita, entretanto os caulins não fornecem plasticidade à massa, sendo necessária a adição de pequenas quantidades de argila plástica para conferir trabalhabilidade à massa e resistência mecânica a verde. [39]

Durante a sinterização das porcelanas triaxiais ocorrem diversas reações químicas, essas reações termicamente ativadas se processam no interior da massa cerâmica promovendo a formação das diversas fases que vão determinar a resistência mecânica final do produto cerâmico [17]. Portanto essas reações são afetadas pela temperatura, pelo tempo e pela atmosfera do forno de sinterização.

As principais reações químicas ocorrentes no processo de sinterização do sistema caulim-feldspato-quartzo são [6-13]:

- A caulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) se transforma em metacaulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), essa é uma reação endotérmica e que acontece aproximadamente a 550°C [41]. Nesta reação ocorre a reorganização do alumínio octaetricamente coordenado para um alumínio tetraetricamente coordenado na metacaulinita [39].

- Transformação do quartzo alfa em quartzo beta quando a temperatura atinge os 573°C [39].
- Em aproximadamente 980°C ocorre a transformação da metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) em uma estrutura do tipo espinélio [41-42].
- Aproximadamente em 990°C inicia a formação da fase líquida para o feldspato potássico e em torno de 1050°C a fase líquida para o feldspato sódico [39].
- A partir da fase espinélio e aproximadamente a 1075°C ocorre a formação da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [28-32]. Em vidros de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sabe-se que a cristalização da mulita ocorre a partir de uma região rica em Al_2O_3 , decorrente de um processo de separação de fases [39].
- Aproximadamente entre 990°C e 1200°C ocorre a dissolução do quartzo, e quando a fase líquida torna-se saturada com sílica, começa então a transformação do quartzo em cristobalita. Já nas porcelanas triaxiais aluminosas, a pouca quantidade de quartzo presente, esse proveniente das matérias primas sofre dissolução acima de 1100°C, praticamente desaparecendo em temperaturas acima de 1250°C [39].
- Quando o quartzo beta transforma-se em quartzo alfa, reação que acontece durante o resfriamento (aproximadamente em 573°C), ocorre uma diminuição de 2% no volume dos grãos de quartzo presente na fase vítrea, produzindo tensões suficientes para causar trincas a matriz ou ao próprio grão, por isso o tamanho do grão de quartzo é crucial para a resistência mecânica das porcelanas [39]. Grãos pequenos (normalmente os menores que 40 μm) não geram tensões suficientes para trincar a matriz vítrea [43,44].

A composição química da porcelana afeta as reações descritas acima, e geram mudanças na microestrutura final da cerâmica alterando as propriedades mecânicas nas mesmas. A microestrutura da porcelana triaxial após a sinterização consiste em grãos grosseiros de quartzo ou alumina misturados a finos cristais de mulita ambos mantidos por uma matriz vítrea [39]. Na microestrutura final o que mais afeta as propriedades mecânicas são os poros residuais e os cristais de quartzo, sendo que cristais muito pequenos não são suficientes para causar tensões e cristais muito grande podem gerar fraturas interconectadas [43,44].

O quartzo pode ser substituído por alumina, gerando as porcelanas aluminosas, as quais são mais resistentes que as triaxiais, sendo que as propriedades mecânicas das porcelanas aluminosas são afetadas pelo tipo,

tamanho e forma da alumina presente na estrutura[45-47], e também ocorre uma elevação do custo do produto, pois a alumina é mais cara que o quartzo.

As mulitas podem ser encontradas tanto na forma de mulita primária quanto na forma de mulita secundária. A mulita formada pela sequência de reações caulinita-mulita, é chamada de mulita primária, esta que aparece na forma de aglomerados de pequenos cristais com tamanho inferiores que $0,5\ \mu\text{m}$ e recebe este nome devido ao fato de se formar em temperaturas mais baixas. A mulita secundária, que se forma a partir da nucleação e crescimento de pequenos cristais na região do líquido feldspático e se apresenta na forma de longos cristais ($>1\ \mu\text{m}$). É comum comparar a forma da mulita secundária com a geometria de uma agulha [39].

Quando a alumina esta presente, ocorre a formação de uma mulita que Iqbal e Lee [13,14,48] identificaram ser diferente da mulita secundária, a essa chamaram de mulita terciária, e propuseram a seguinte nomenclatura para as diversas mulita:

- mulitas primárias foram chamadas de tipo-I;
- mulitas secundárias foram chamadas de tipo-II e tipo-III. Sendo que a mulita do tipo-II é maior que a do tipo-I, porém é menor que a do tipo-III, essa que tem por característica a forma alongada [39].

A forma, tipo e quantidade de mulita formada durante o processo de sinterização depende da composição local da fase líquida, durante a sinterização. Em porcelana triaxiais a mulita secundária é formada a partir da superfície da argila caulinitica e cresce em direção ao líquido originado do feldspato, esse líquido é mais fluido que o proveniente da argila, pois possui uma alta quantidade de íons alcalinos e alcalinos terrosos. Isso explica porque os cristais de mulita secundária são maiores que os da mulita primária.

A composição da mulita muda de acordo com sua origem, sendo que a mulita primária, a qual é formada na região rica em argila, contém mais alumina ($2\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{SiO}_2$) que a mulita secundária ou terciária (tipo-II e tipo-III) essas que se formam na região do feldspato ($3\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{SiO}_2$). Assim o tamanho e a forma dos cristais de mulita são controlados pela viscosidade do líquido onde eles se formam e crescem, e a viscosidade do líquido por sua vez é controlada pela composição da massa cerâmica e pela temperatura de sinterização [39].

As modificações na composição tanto das matérias primas quanto na massa cerâmica alteram significativamente a porosidade e a formação das fases, causando alterações nas propriedades mecânicas, sendo que as principais alterações ocorrem durante a sinterização. Estas alterações podem prejudicar a qualidade dos produtos, pois alteram o comportamento mecânico durante a sinterização, podendo gerar diversos defeitos nas peças acabadas. [10-12,49].

3.4 - Propriedades Mecânicas das Porcelanas

O comportamento mecânico apresentado pelos materiais cerâmicos em função das propriedades mecânicas que cada porcelana apresenta, pode ser explicado em função da influência das fases presentes em sua microestrutura [6].

3.4.1 - Influência da Mulita

O reforço da porcelana pela presença de mulita é uma das mais antigas teorias sobre a resistência mecânica das porcelanas. Nesta teoria a resistência mecânica depende unicamente do entrelaçamento de finos cristais de mulita em forma de agulhas, sendo que a resistência mecânica, aumenta com o acréscimo da quantidade de mulitas [6].

Em temperaturas de sinterização elevadas, os cristais de mulita crescem, levando a um aumento no tamanho dos cristais e uma diminuição no seu número. Estes cristais grandes, não estão entrelaçados eficientemente como ocorre com cristais menores, resultando assim numa diminuição da resistência mecânica. Quando se tem um controle eficiente da temperatura de sinterização se consegue controlar o tamanho dos cristais de mulita e conseqüentemente a resistência mecânica do produto. A mulita secundária aumenta mais a resistência mecânica do que a mulita primária, isso acontece devido os cristais da mulita secundária apresentar morfologia acicular e ao entrelaçamento destes cristais [6].

3.4.2 - Influência da Matriz Vítrea

A diferença do coeficiente de expansão térmica entre a matriz (fase vítrea) e os grãos dispersos nela, tais como o quartzo e a alumina ou outras fases cristalinas como a mulita e a cristobalita, produzem uma forte tensão compressiva na fase vítrea. Esta tensão térmica induzida leva a um aumento da resistência mecânica da porcelana.

Porém as tensões ao redor das partículas de quartzo são de natureza trativa, levando a formação de trincas. A tensão e o trincamento gerado devido à presença de partículas de quartzo são severos devido à rápida transformação do quartzo β em quartzo α durante o resfriamento. O tamanho de partícula é crucial no desenvolvimento das trincas, pois partículas muito pequenas não são suficientes para colocar a matriz sob tensão, enquanto que os cristais grandes podem gerar fraturas interconectadas levando a um empobrecimento das propriedades mecânicas [6,50].

3.4.3 - Influência das partículas dispersas na Matriz Vítrea

Para descrever o quanto as partículas dispersas na matriz vítrea influenciam nas propriedades mecânicas das porcelanas, serão abordados alguns resultados de trabalhos encontrados na literatura que descrevem como a microestrutura influencia as propriedades mecânicas das porcelanas.

Sugiyama et. al. [45] estudaram o efeito da substituição do quartzo por alumina em porcelanas de quartzo. Eles observaram um aumento do módulo de ruptura, tanto para o aumento de quantidade de alumina adicionada a porcelana de quartzo, quanto para o aumento da alumina utilizada na substituição do quartzo. Os resultados mais elevados do módulo de ruptura foram atribuídos não apenas ao aumento do módulo elástico causado pela presença de alumina α , mas também devido à diminuição no tamanho dos defeitos causados pela presença das pequenas partículas (alumina α) dispersas na fase vítrea. Os resultados por eles obtidos, apontaram que existe uma correlação linear entre o módulo de ruptura e a porcentagem da densidade real.

Maiti e Kumar [51] estudaram a substituição do quartzo e do feldspato por silimanita e vidros cristalizados. Eles atribuem o aumento de 70% na resistência mecânica das composições estudadas a redução na quantidade de fase vítrea e ao aumento das fases cristalinas.

Orlova et. al. [46] estudaram o efeito do tipo do grau de dispersão de alumina nas propriedades de porcelanas. Eles mostraram que o tamanho e a forma dos cristais de alumina têm grande efeito na resistência mecânica das porcelanas e sugerem que para se obter porcelanas com módulo de ruptura elevado, o tamanho da alumina não deve exceder a $3\mu\text{m}$ e ela não deve formar agregados.

Na tabela 3.1 são mostrados alguns valores de módulos de ruptura, encontrados na literatura para porcelanas silicosas e porcelanas aluminosas ou ainda porcelanas silicosas aluminosas, obtidos por flexão em três pontos. Estes valores demonstram a grande variação da resistência mecânica encontrados entre os diversos autores [46]. Esta variação é devida principalmente a variação de composição entre as diversas porcelanas estudadas.

Tabela 3.1 Valores do máximo módulo de ruptura de porcelanas de quartzo, de alumina ou ainda de porcelana de quartzo mais alumina, obtidos pelos respectivos autores [46].

Autor	Tipo de porcelana	Módulo de ruptura (MPa)
Biensen et. al. [47]	Quartzo + Alumina	84
Goulart et. al. [48]	Quartzo + Alumina	150
	Alumina	196
Kreimer e Chistyakova [44]	Alumina	150
Kobayashi et. al. [49]	Alumina	371
Maiti e Kumar [46]	Quartzo	130
Melzer et. al. [50]	Alumina	140
	Quartzo	95
Orlova et. al. [36]	Alumina	215
Peña et. al. [51]	Alumina	257
Pradonovic e Zivanovic [52]	Alumina	240
Sugiyama [45]	Quartzo + Alumina	150
Tasic [53]	Alumina	242
Tkalcec [54]	Alumina	114

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Matérias – primas

As massas de porcelanas utilizadas foram produzidas a partir das seguintes materiais-primas:

- Alumina A1000 SG da Alcoa Inc.
- Quartzo da Marc Mineração Indústria e Comércio Ltda.
- Feldspato Potássico da Marc Mineração Indústria e Comércio Ltda.
- Caulim Hori.
- Argila Gorda Gnata.

Essas matérias-primas são encontradas na região sul do Brasil.

Os aditivos utilizados para este trabalho foram:

- Óxido de titânio – BioTec (TiO_2 99,8%)
- Carbonato de sódio – BioTec (NaCO_3 99%)
- Nitrato de potássio – BioTec (KNO_3 99%)

4.2 - Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas foram caracterizadas por distribuição de tamanho de partículas, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e fluorescência de raios X.

4.2.1 - Distribuição do tamanho de partículas

A análise dos tamanhos de partículas, também chamado de difração a laser, consiste na medição dos ângulos de difração do raio laser, sendo este ângulo relacionado ao diâmetro da partícula.

Esta técnica permite a determinação da variação dos diâmetros de partículas com possibilidade de realizar as medidas no ar, em suspensões, em emulsões e em aerossóis. Possui faixa de análise entre 0,05 a 3500 μ m em medidas individuais de até 2ms. Permite reprodutibilidade dos resultados, pela integração de várias médias individuais. Possibilita fácil verificação do estado de calibração [54].

No método de difração laser, as partículas grossas espalham raio a baixos ângulos. São empregados o laser (fonte de luz de comprimento de onda fixo) e detectores para espalhamento da luz, os quais enviam sinais para um computador que calcula e apresenta os resultados [55].

Para a análise granulométrica à laser, foi utilizada uma quantidade de 200mg de composição para cada matéria-prima utilizada neste trabalho. Essas composições foram ensaiadas no granulômetro da marca Cilas, modelo 920.

4.2.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura tem por princípio gerar imagens de grandes aumentos utilizando elétrons. Estes microscópios são compostos por uma fonte geradora de elétrons, geralmente por um filamento capilar de tungstênio, um conjunto de lentes eletromagnéticas e um porta composições.

Neste equipamento os elétrons são acelerados em uma coluna através de três lentes eletromagnéticas por tensões de 0,5 a 30KV. Estas lentes obrigam o feixe de elétrons com ponto focal muito fino, ente 50 a 200Å, a atingir a superfície da composição. As bobinas de varredura fazem o feixe de elétrons varrer a superfície da composição a ser analisada. Os elétrons após interagirem com a composição são coletados por detectores os quais transformam a quantidade de elétrons que chegam nestes detectores em sinal elétrico. Este sinal elétrico é processado por um microcomputador, o qual gera uma imagem em sua tela. Os tempos associados com

a emissão e a coleta dos elétrons, comparado com o tempo de varredura, são desprezíveis, havendo assim uma correspondência entre a quantidade de elétrons coletados e um ponto da composição e o brilho na tela gerando assim a imagem daquela região [56].

Neste trabalho foi utilizado o modelo SSX-550 da Shimadzu.

Para a observação das matérias-primas no MEV, os pós das mesmas foram fixados em um porta amostras de alumínio com auxílio de uma fita de dupla face de grafita, essa que tem a finalidade além da fixação, de ser condutora de elétrons para que as composições não fiquem carregadas de elétrons, causando interferências na formação da imagem. Os pós das matérias-primas foram recobertos com uma fina camada de ouro, também para evitar o carregamento de elétrons, uma vez que estas matérias-primas são materiais isolantes elétricos.

A finalidade de observar as matérias-primas no microscópio eletrônico de varredura é para verificar principalmente a morfologia das partículas das matérias-primas utilizadas.

4.2.3 - Difratometria de raios X

Para conseguir identificar as fases presentes nas matérias-primas foi utilizada a técnica de difratometria de raios X. Utilizou-se composições na forma de pó, onde um feixe monocromático de raios X incide sobre a mesma. O feixe difratado pela composição atinge um detector de raios X, que está posicionado em um goniômetro de maneira a sempre satisfazer as condições de Bragg [57] conforme equação 4.1:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (4.1)$$

Onde:

n - é um número inteiro

λ - é o comprimento de onda dos raios X

d - é a distância entre os planos cristalinos paralelos responsáveis pela difração

θ - é o ângulo formado entre o feixe de raios X (incidente ou refratado) e os planos cristalinos responsáveis pela difração [57].

O equipamento registra além do ângulo 2θ a intensidade do feixe difratado, gerando um difratograma. E por meio deste difratograma podem ser obtidos os planos cristalinos de cada mineral presente, que a partir das intensidades e posições dos picos de difração podem ser comparados com os dados das fichas JCPDS, obtendo assim a identificação das fases presentes naquela composição.

O espectro das matérias-primas foram obtidos em um difratômetro LabX XRD-6000 da Shimadzu. Foi utilizada velocidade do goniômetro de 2 graus/minuto, variando 2θ de 5° a 90° . A indexação das fases presentes foi feita utilizando-se o programa do próprio equipamento.

4.3 - Composições estudadas

Foram estudadas três composições de porcelanas do sistema alumina (e/ou quartzo)-feldspato-caulim. Nessas massas cerâmicas foram adicionadas fontes de óxidos de Ti, Na e K, a fim de verificar o efeito desses na microestrutura, no módulo de ruptura e nas temperaturas de sinterização. A identificação dessas três composições bases ocorreu da seguinte maneira:

- Alumina – feldspato – caulim = A
- Quartzo – feldspato – caulim = Q
- Alumina – quartzo – feldspato – caulim = AQ

A quantidade de cada matéria-prima em cada composição é mostrada na tabela 4.1.

Tabela 4.1 Quantidade de cada matéria-prima utilizada em cada composição estudada dada em porcentagem em relação ao peso.

Matéria-prima	Composição		
	A	Q	AQ
Alumina (%)	30	0	15
Quartzo (%)	0	30	15
Feldspato (%)	35	35	35
Caulim (%)	25	25	25
Argila (%)	10	10	10

A argila plástica foi adicionada com a finalidade de atuar como ligante, fornecendo resistência mecânica à verde para a massa cerâmica.

4.3.1 - Composições dopadas com fontes de óxido

Os elementos geradores de óxidos de potássio e de sódio e o óxido de titânio foram utilizados como aditivos na composição das porcelanas com o objetivo de que atuassem como modificadores de rede da estrutura da fase vítrea, tendendo a diminuir com isto a temperatura de sinterização. A adição de fontes de óxidos de potássio e de sódio e ainda o óxido de titânio possibilitou estudar a influência dos mesmos na microestrutura das porcelanas, em específico na fase vítrea.

Assim foram adicionados 6% em peso de óxido de sódio (Na_2O), óxido de potássio (K_2O) e óxido de titânio (TiO_2) a cada uma destas composições base (A, Q e AQ) gerando um total de 15 composições diferentes conforme mostrado na tabela 4.2.

As quantidades de aditivos utilizadas foram calculadas para gerar quantidades correspondentes a 6% em óxido para cada composição. Sendo que essa quantidade foi calculada aleatoriamente, partindo do princípio que a quantidade desses elementos encontrados nas matérias-primas é muito baixa, assim 6% foi considerado um valor ótimo para verificação do efeito causado pelos mesmos nas porcelanas.

Tabela 4.2 Composições (% em peso) das porcelanas dopadas com porcentagem referente a cada tipo de fonte geradora de óxidos.

(continua)

Nomenclatura	Composição
A	100% composição A (sem aditivos)
A-Ti	94 % composição A + 6% TiO_2
A-K	94 % composição A + 12,88% KNO_3
A-Na	94 % composição A + 6,75% $NaCO_3$
A-KNaTi	94 % composição A + 4,29% KNO_3 + 2,24% $NaCO_3$ + 2% TiO_2

Tabela 4.2 Composições (% em peso) das porcelanas dopadas com porcentagem referente a cada tipo de fonte geradora de óxidos.

(conclusão)

Nomenclatura	Composição
Q	100% composição Q (sem aditivos)
Q-Ti	94 % composição Q + 6% TiO_2
Q-K	94 % composição Q + 12,88% KNO_3
Q-Na	94 % composição Q + 6,75% NaCO_3
Q- KNaTi	94 % composição Q + 4,29% KNO_3 + 2,24% NaCO_3 + 2% TiO_2
AQ	100% composição AQ (sem aditivos)
AQ-Ti	94 % composição AQ + 6% TiO_2
AQ-K	94 % composição AQ + 12,88% KNO_3
AQ-Na	94 % composição AQ + 6,75% NaCO_3
AQ- KNaTi	94 % composição AQ + 4,29% KNO_3 + 2,24% NaCO_3 + 2% TiO_2

4.4 - Preparação das composições

Para a obtenção das porcelanas, as matérias-primas foram misturadas a úmido em moinho de bolas em jarro polimérico. Todas as matérias-primas foram adicionadas no jarro, utilizado uma relação de 200 g de pó para 100 ml de água deionizada e 2% em peso de silicato de sódio como defloculante, sendo o tempo para mistura igual a 4 horas.

A barbotina resultante foi seca em estufa a 80°C por tempos superiores há 24 horas, e em seguida granulada em malha 80 mesh.

Inicialmente foram preparadas as composições bases (A, Q e AQ) e a elas foram adicionadas as fontes de óxidos nas formas de nitrato, de carbonato e óxido, de maneira a se obter sempre uma quantidade de 6% em peso de óxido de sódio, de potássio e de titânio. A mistura dos dopantes nas composições bases foi feita em moinho de bolas utilizando um jarro polimérico, sendo que tempo de mistura foi de 4 horas. A barbotina resultante foi seca em estufa a 80°C por tempos superiores a 24 horas, e em seguida desaglomerada em malha 80 mesh.

Ao pó seco foi adicionado 6% de H_2O . Para acertar a umidade do pó, este foi seco a 80°C por 24 horas, para se eliminar toda a umidade existente, em seguida foi adicionada uma quantidade de água para que atingisse a umidade desejada. O pó foi armazenado em sacos plásticos por tempos superiores há 24 horas para que a umidade em todo a volume do pó fosse uniforme.

O pó com umidade foi então prensado uniaxialmente na forma de barrinhas com 60 mm de comprimento e 13 mm de largura e a espessura variando entre 3 e 3,7 mm, utilizando uma pressão de 70 MPa.

As barrinhas foram então sinterizadas ao ar em um forno elétrico utilizando uma taxa de aquecimento de 5°C/min. até 1000°C e 3,3°C/min. até a temperatura de queima desejada, permanecendo na temperatura de queima por 2 horas. Para o resfriamento o forno foi deixado resfriar naturalmente, o que levava em torno de 4 a 5 horas. As temperaturas de queima padrão utilizadas foram: 1250, 1300 e 1350°C, sendo que para cada temperatura foram confeccionados 10 corpos de prova de cada composição. Este programa de queima foi idêntico ao utilizado por Kobayashi et. al. [58] por ser um ciclo rápido e desenvolver bons resultados das propriedades mecânicas.

4.5 - Caracterização das porcelanas sinterizadas

As técnicas experimentais utilizadas para as caracterizações das porcelanas foram: medida de densidade aparente, retração linear na queima, absorção de água, porosidade aparente, módulo de ruptura por flexão em três pontos, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise por energia dispersiva (EDS) e análise qualitativa das fases presentes por difração de raios X.

4.5.1 - Densidade Aparente

A densidade aparente (DA) foi medida utilizando a técnica de Archimedes, em que as composições sinterizadas foram imersas em água com densidade ρ_L igual a 1g/ml por 24 horas, medindo-se então o peso imerso (P_i) e o peso úmido

(Pu). Em seguida as composições foram secas em estufas a 100°C também por 24 horas e então foi medido o peso seco (Ps). O valor da densidade aparente foi então calculado utilizando a equação 4.2 [59].

$$DA = \frac{Ps}{Pu - Pi} \rho L \quad (4.2)$$

4.5.2 - Retração linear na queima

A retração linear na queima foi medida por meio da diferença do tamanho da peça à verde e após queima. Foi determinada pela diferença entre o comprimento seco e após queima do corpo-de-prova, sendo utilizado como parâmetro a base seca e usando a equação 4.3 [59].

$$RL = \frac{L_{seco} - L_{apósqueima}}{L_{seco}} \times 100 \quad (4.3)$$

Sendo:

RL = retração linear na queima (%)

L_{seco} = comprimento do corpo-de-prova após secagem (cm)

$L_{após\ queima}$ = comprimento do corpo-de-prova após queima (cm)

4.5.3 - Absorção de água

A absorção de água foi obtida calculando-se o ganho de massa que o corpo de prova experimenta ao ficar em água a temperatura ambiente por 24 horas. Este valor foi calculado usando a equação 4.4 [59].

$$AA = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad (4.4)$$

Sendo:

AA = absorção de água (%)

P_u = peso úmido (g)

P_s = peso seco (g)

4.5.4 - Porosidade aparente

A porosidade aparente foi determinada por meio da equação 4.5:

$$PA = \left(\frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \right) 100 \quad (4.5)$$

Sendo:

PA = porosidade aparente (%)

P_u = peso úmido (g)

P_s = peso seco (g)

P_i = peso imerso (g)

4.5.5 - Medida de módulo de ruptura por meio de flexão em três pontos

Para as medidas de módulo de ruptura por meio de flexão em três pontos nas composições, foi tomado o cuidado das composições serem totalmente planas, para assim evitar resultados não satisfatórios. No total foram ensaiadas 720 corpos-de-provas.

As composições foram ensaiadas em uma máquina universal de ensaio (Shimadzu AG-I 10KN) com uma velocidade de aplicação de carga de 1,27 mm/min. Os apoios foram espaçados em 40 mm.

O módulo de ruptura foi calculado utilizando a equação 4.6 [60].

$$M = 3 \frac{PL}{2bd^2} \quad (4.6)$$

Sendo:

M = é o módulo de ruptura (MPa)

P = é a carga de ruptura (N)

L = é a distância entre os apoios (mm)

b = é a largura do corpo-de-prova (mm)

d = é a espessura do corpo-de-prova (mm)

4.5.6 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica utilizada para análise das porcelanas sinterizadas foi a mesma utilizada na análise das matérias-primas e descrita no item 4.2.2. No entanto, para a microscopia eletrônica de varredura das composições sinterizadas, foram lixadas a superfície de fratura em uma sequência de lixas 240, 320, 400, 600 e 1200, polidas com alumina de granulometria 1µm, e então atacadas com uma solução aquosa de 5% de HF por 10 segundos, para assim revelar a microestrutura. Antes da análise das composições, as mesmas foram recobertas com uma fina camada de ouro na superfície, a fim de eliminar o efeito de carregamento durante a observação no MEV.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para caracterizar a microestrutura das composições sinterizadas, dando ênfase principalmente para a forma, tamanho e distribuição dos cristais formados na matriz vítrea. Também foram observados o tamanho e distribuição dos poros presentes nas composições, sendo este parâmetro de grande importância, pois influencia diretamente as propriedades mecânicas [6].

4.5.7 - Microanálise por energia dispersiva EDS

A técnica de microanálise por energia dispersiva (EDS) se baseia na medida da energia das ondas de raios X característicos emitidos de uma região microscópica da composição bombardeada por um feixe de elétrons. As energias das ondas de raios X característicos são específicas para o número atômico de cada elemento presente na composição, podendo ser utilizadas para identificar o elemento que está emitindo a radiação [61].

O espectro de raios X para os elementos com peso atômico maior que o do carbono (C) pode ser obtido. Os fótons com energias correspondentes a todo o espectro de raios X atinge o detector de EDS quase que simultaneamente e o processo de medida é rápido, possibilitando analisar todos os comprimentos de onda também de modo simultâneo. As energias dos fótons coletados são transferidos para um analisador multicanal, em que cada canal corresponde a uma faixa de valores de energia. Assim quando um fóton atinge o detector, ele é alocado no canal apropriado ao seu valor de energia e o analisador armazena todo o espectro [61].

4.5.8 - Difração de raios X

A técnica utilizada foi a mesma utilizada para análise das matérias-primas, descritas no item 4.2.3.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Caracterização das matérias-primas

5.1.1 - Distribuição granulométrica

As análises da distribuição granulométrica das matérias-primas utilizadas são mostradas na figura 5.1. Os valores dos tamanhos médios de partículas presente nas matérias-primas, encontrados a 50% da frequência acumulada, são mostrados na tabela 5.1.

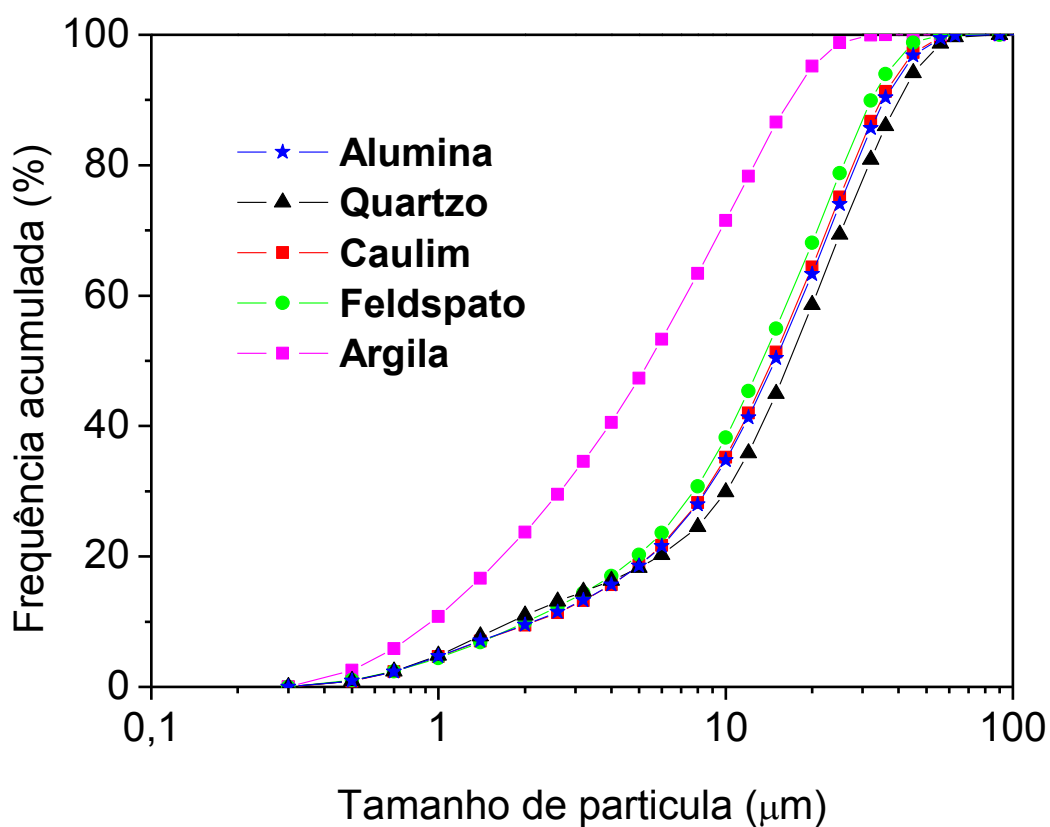


Figura 5.1 Distribuição granulométrica das matérias-primas realizadas no equipamento Cilas 920.

Tabela 5.1 Tamanho médio de partículas presente nas matérias-primas naturais utilizada na preparação das massas cerâmica.

Matéria – prima	Tamanho médio da partícula (µm)
Alumina	10,6
Quartzo	10,8
Caulim	10,4
Feldspato	10,3
Argila	7,6

As matérias-primas sofreram um processo de beneficiamento por moagem e peneiramento, com isto a distribuição de tamanho de partículas obtidas foram muito próximas, com exceção da argila que possui granulometria um pouco mais fina.

5.1.2 - Difractometria de raios X

A tabela 5.2 mostra as fases cristalinas presentes em cada matéria-prima determinadas por difração de raios X. Os espectros de difração de raios X das matérias-primas são mostrados na figura 5.2. Como resultados principais podem ser destacados:

- a presença de quartzo no caulim, no feldspato e na argila
- a presença de albita no feldspato potássico;
- a presença de caulinita e pequenas quantidades de mica na argila.

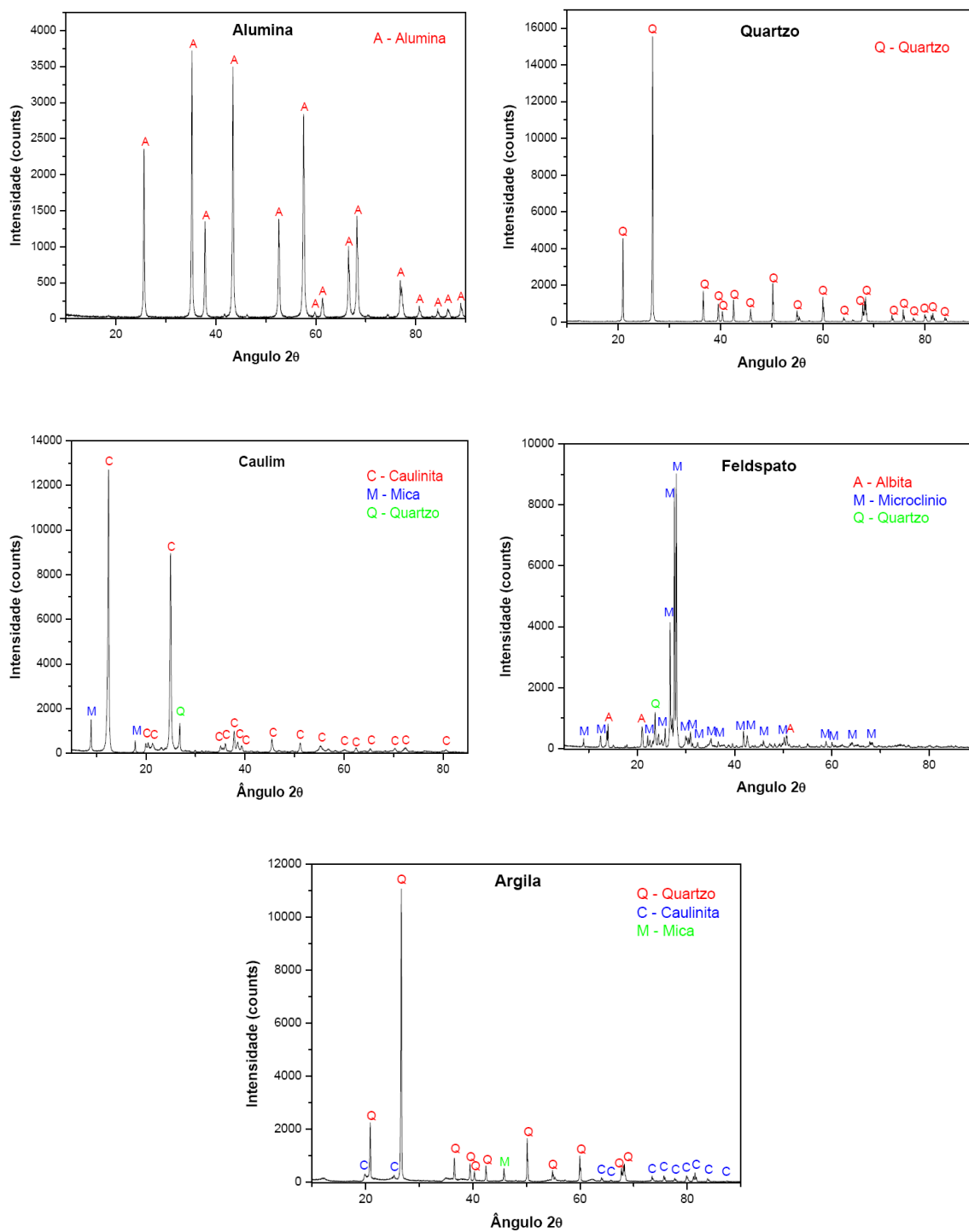


Figura 5.2 Espectro de difração de raios X das matérias-primas.

Tabela 5.2 Relação dos minerais encontrados nas matérias-primas por difração de raios X.

Matéria - prima	Minerais encontrados
Alumina	Alumina- α (Al_2O_3)
Quartzo	Quartzo (SiO_2)
Caulim	Caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH_4)$), Mica ($KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH_2)$) e Quartzo (SiO_2)
Feldspato	Albita ($NaAlSi_3O_8$), Microclínio ($KAlSi_3O_8$) e Quartzo (SiO_2)
Argila	Quartzo (SiO_2), Caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH_4)$) e Mica ($KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH_2)$)

5.1.3 - Microscopia eletrônica de varredura das matérias-primas

As morfologias presentes nas micrografias das matérias-primas, são mostradas na figura 5.3.

As micrografias mostram que o tamanho médio das partículas das matérias-primas corroboram com as medidas feitas no analisador de tamanho de partículas.

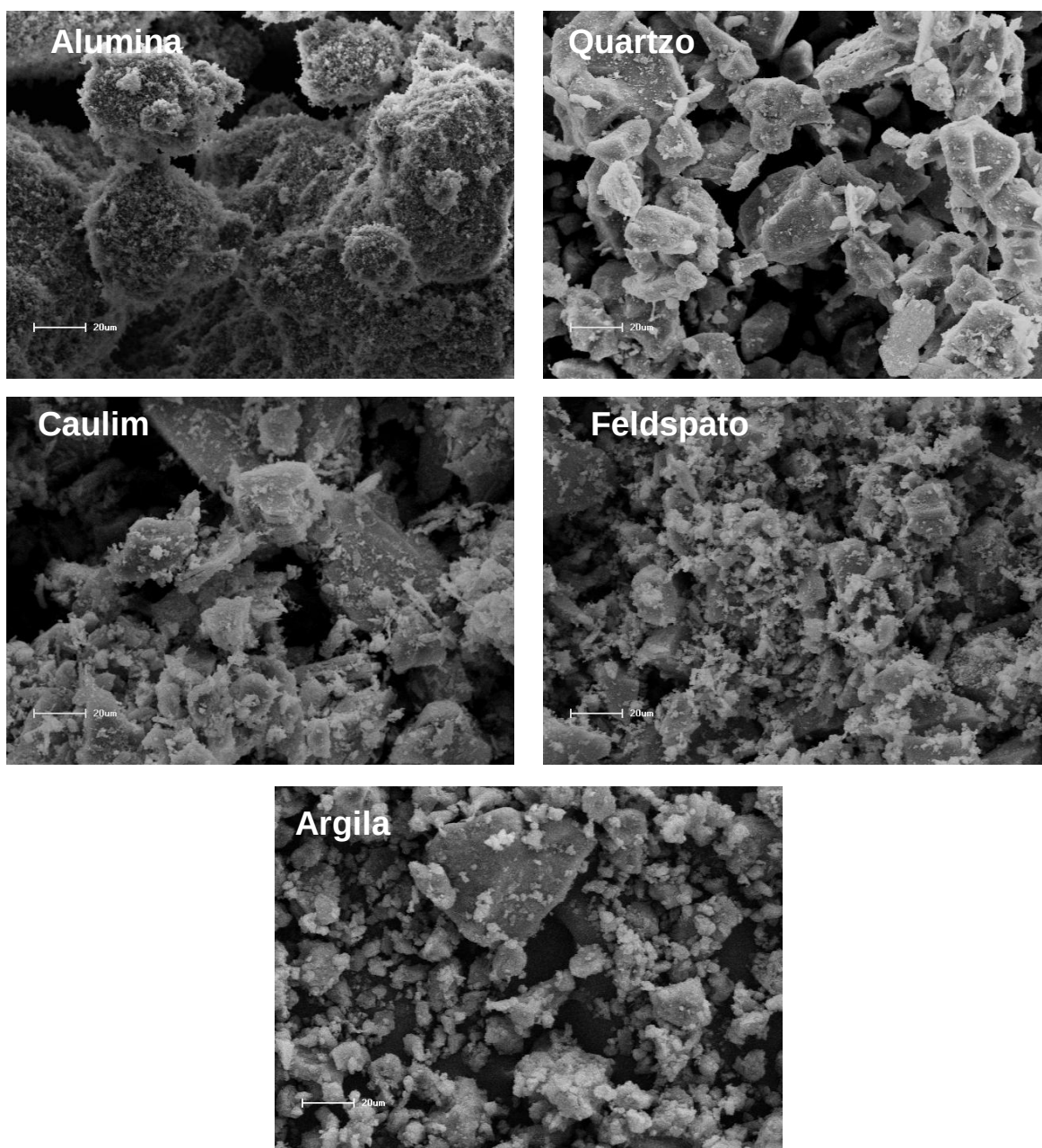


Figura 5.3 Micrografia eletrônica de varredura com escala de 20µm das matérias-primas.

5.1.4 - Fluorescência de raios X

Na tabela 5.3 são mostrados os principais elementos presentes em cada matéria-prima determinadas pela fluorescência de raios X.

Tabela 5.3 Principais elementos encontrados nas matérias-primas.

Matéria - prima	Elementos	Quantidade (%)
FELDSPATO	SiO_2	48,009
	Al_2O_3	26,198
	K_2O	20,802
	Na_2O	4,871
	<i>Outros</i>	0,120
CAULIM	Al_2O_3	58,795
	SiO_2	35,990
	K_2O	4,460
	Fe_2O_3	0,670
	<i>Outros</i>	0,085
ARGILA	SiO_2	63,148
	Al_2O_3	30,015
	K_2O	2,583
	TiO_2	2,490
	Fe_2O_3	1,576
	<i>Outros</i>	0,188
ALUMINA	Al_2O_3	99,905
	<i>Outros</i>	0,095
QUARTZO	SiO_2	83,647
	Al_2O_3	14,421
	K_2O	1,727
	<i>Outros</i>	0,205

5.2 - Caracterização inicial dos corpos sinterizados

Inicialmente foram estudadas 15 composições para explorar o comportamento das composições de porcelanas. A seguir são apresentadas as caracterizações destas 15 composições.

5.2.1- Porcelanas aluminosas

As composições de porcelanas aluminosas foram confeccionadas com as seguintes matérias-primas: argila, feldspato, caulim e alumina. A figura 5.4 mostra os resultados dos ensaios de flexão em três pontos realizados nos corpos-de-prova da composição base contendo apenas alumina (composição A) e da composição contendo óxido de titânio como aditivo (composição A-Ti).

As composições A serão tomadas como base para comparação com as demais composições estudadas, deste grupo. As temperaturas padrão de sinterização utilizadas para estas composições “puras”, assim como para os demais experimentos (porcelanas silicosas e porcelanas aluminosas silicosas) foram de 1250, 1300 e 1350°C, porém nem todas as composições suportaram essas temperaturas. Por esse motivo para algumas composições contendo aditivos foi necessário utilizar temperaturas mais baixas.

Para as composições A, o módulo de ruptura máximo atingido foi alcançado nas composições sinterizadas a temperaturas de 1300°C, e o módulo de ruptura foi de 190 MPa conforme Figura 5.4. Com o aumento dessa temperatura diminui drasticamente o valor do módulo de ruptura. Esse efeito fica visível, quando compara o valor do módulo de ruptura atingido na temperatura de 1300°C com o valor atingido em temperaturas de 1350°C, em que há uma redução de 129 MPa de resistência a flexão. Esse efeito pode ser explicado devido essas composições terem sido submetidas a elevadas temperaturas de sinterização em que o líquido formado durante o aquecimento diminui de viscosidade, levando os poros que possuem gases no seu interior a crescerem e assim diminui a resistência mecânica do produto sinterizado. Já na temperatura de 1250°C o módulo de ruptura foi de 158 MPa, também abaixo do atingido em 1300°C. Nesse caso ocorre que nas temperaturas de 1250°C ainda existe a porosidade inicial que não foi eliminada, a qual é a responsável pela diminuição da resistência mecânica do sinterizado. Assim na temperatura de sinterização de 1300°C as composições apresentam a densidade aparente mais elevada, conforme pode ser visto na figura 5.5 e é também onde ocorre a menor porosidade, conforme figura 5.6 sendo que esses fatores em conjunto aumentam a resistência mecânica dos corpos de prova.

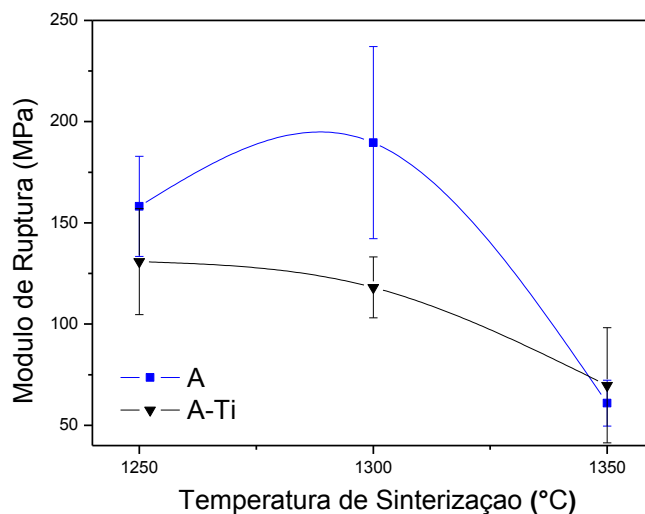


Figura 5.4 Comportamento e resultados da resistência mecânica obtidos nas composições A e composições A-Ti.

A densidade aparente, conforme figura 5.5 e a porosidade aparente, conforme figura 5.6 tem influências sobre o módulo de ruptura.

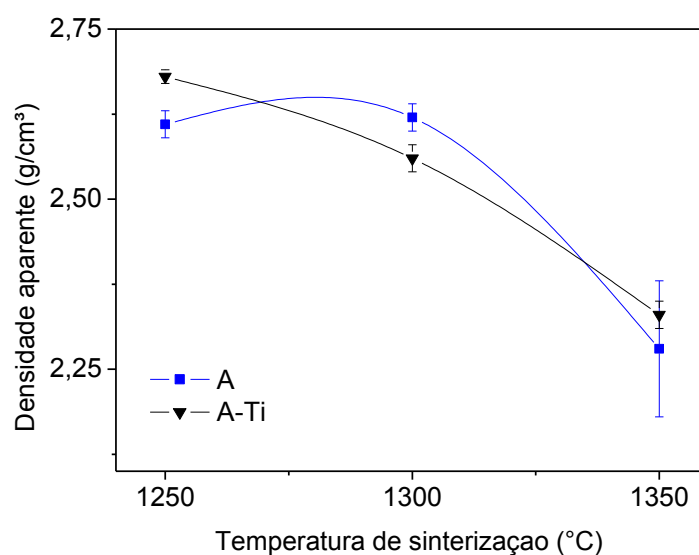


Figura 5.5 Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas aluminosas, composições A e composições A-Ti.

Comparando as composições A e A-Ti, o óxido de titânio diminuiu a resistência mecânica das composições sinterizadas à 1250°C e 1300°C. O maior valor do módulo de ruptura atingido foi de 131 MPa na temperatura de 1250°C. Por

outro lado a variação dos valores de resistência mecânica à flexão em função da temperatura para as composições A-Ti variaram menos que as composições A. O conjunto de comportamento apresentado pela densidade aparente (figura 5.5) e a porosidade aparente (figura 5.6) refletem o comportamento apresentado pela resistência mecânica à flexão.

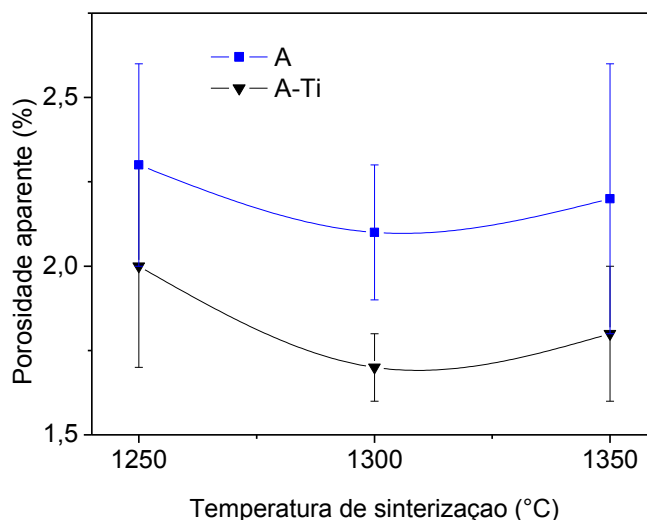


Figura 5.6 Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições aluminosas composições A e composições A-Ti.

As composições A-K, as quais contém nitrato de potássio como aditivo em sua microestrutura também apresentam comportamento decrescente ao aumentar a temperatura de sinterização. O comportamento apresentado por estas composições é semelhante ao das composições contendo óxido de titânio, descrito anteriormente. Isto pode ser visto nas figuras 5.7, 5.8 e 5.9 nas várias temperaturas de queima. As temperaturas utilizadas para sinterização foram as temperaturas padrão (1250, 1300 e 1350°C) de queima. O máximo valor do módulo de ruptura é atingido na temperatura de 1250°C, que corresponde a 121 MPa, diminuindo para 96 MPa em 1300°C e 79 MPa em 1350°C. Porém é importante ressaltar que na temperatura de 1350°C a resistência mecânica para as composições A-K é ligeiramente maior que a resistência mecânica das composições A. Quando comparada a densidade aparente, figura 5.8 e a porosidade de ambas as composições, conforme figura 5.9, as composições A-K apresentam uma porosidade

bem inferior as composições A, e essa diferença na porosidade é suficiente para aumentar a resistência mecânica das composições A-K na temperatura de 1350°C.

Assim como nas composições A-K as composições A-Na, também apresentam comportamento decrescente a medida que se eleva a temperatura de sinterização, para a faixa de temperatura estudada. Porém para as composições A-Na foi utilizado temperaturas de sinterização variando em 1200, 1250 e 1300°C, conforme figura 5.7, para temperaturas de 1350°C não é possível a sinterização, devido as composições amolecerem e perderem a forma, isso ocorre devido à elevada temperatura de sinterização, que causa uma diminuição na viscosidade do líquido formador da fase vítrea fazendo com que a composição perca a forma original. Para essas composições (A-Na), em ambas as temperaturas de sinterização, o módulo de ruptura atingido foi bem menor que os obtidos pelas composições A e composições A-K. Ou seja a utilização do carbonato de sódio faz a resistência mecânica diminuir drasticamente. A porosidade aparente das composições, que está diretamente relacionada com a densidade aparente apresentada pelas composições A-Na é levemente inferior as das composições A conforme figuras 5.7 e 5.8, o que demonstra um efeito mais intenso deste dopante na microestrutura das porcelanas. Já o nitrato de potássio causa efeito menos danosos, porém o suficiente para diminuir a resistência mecânica dos sinterizados.

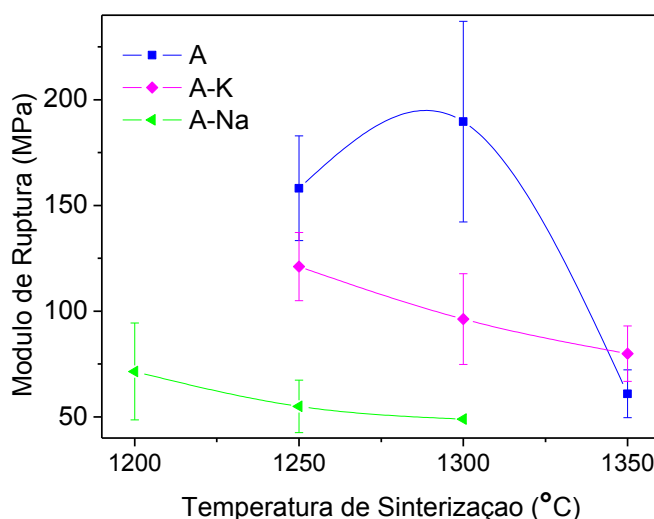


Figura 5.7 Resultado da resistência mecânica obtido nas composições sem adição de aditivos (A) contendo nitrato de potássio (A-K) e carbonato de sódio (A-Na) como aditivos.

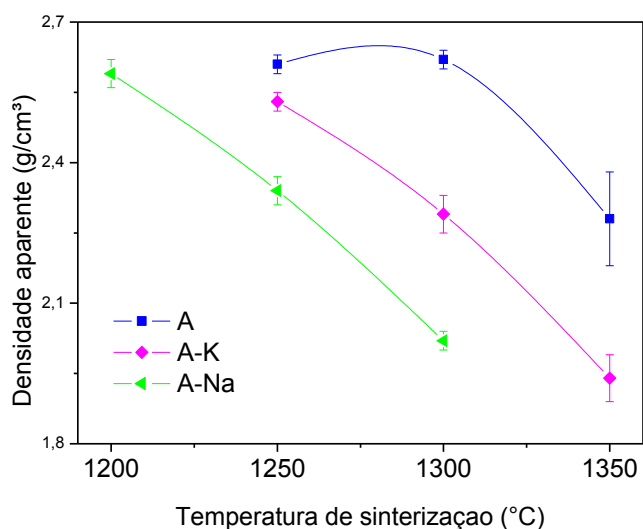


Figura 5.8 Densidade aparente das composições aluminosas, contendo nitrato de potássio e carbonato de sódio em função da temperatura de sinterização.

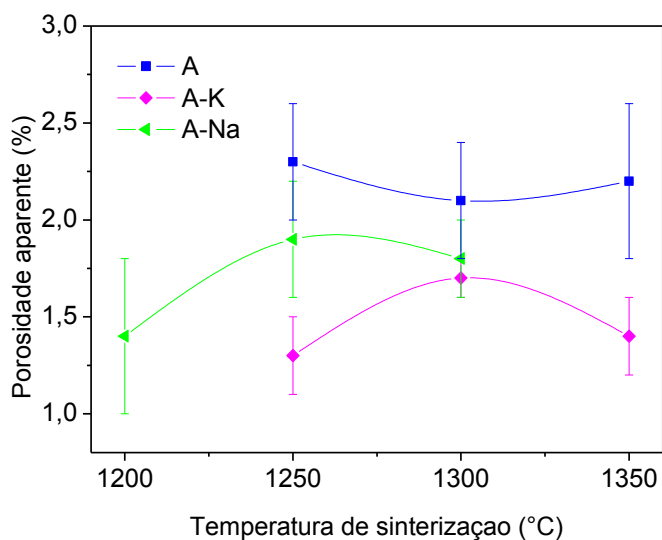


Figura 5.9 Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas aluminosas. Puras, com adição de nitrato de potássio e com adição de carbonato de sódio.

Para as composições A-KNaTi a variação do módulo de ruptura apresentado pelas composições nas três diferentes temperaturas de sinterização utilizadas, é muito pequena. O módulo de ruptura para essas composições apresentam uma leve redução na resistência mecânica à medida que se aumenta a

temperatura, conforme figura 5.10. Utilizando as temperaturas padrão de queima, a resistência mecânica apresentada pelas composições A-KNaTi é drasticamente baixa, quando comparada com a resistência mecânica apresentada pelas composições A.

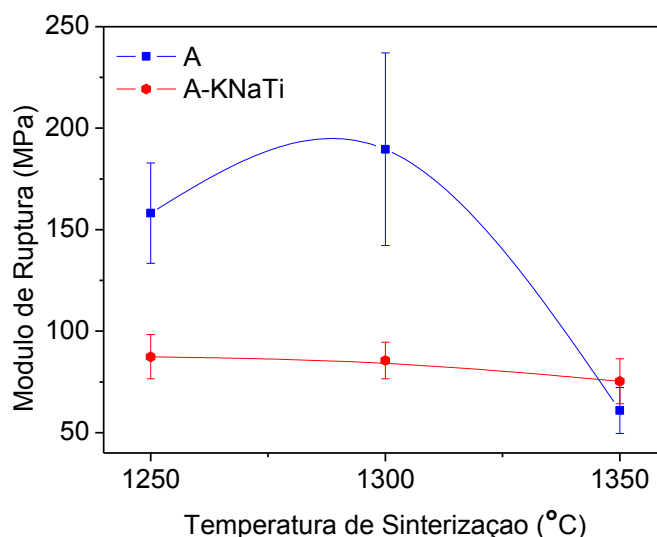


Figura 5.10 Resultado da resistência mecânica obtida para as composições contendo nitrato de potássio, carbonato de sódio e óxido de titânio.

Ao analisar de forma conjunta a influência dos aditivos já descritos de maneira individual, a resistência mecânica das composições A-KNaTi adquirem um valor médio das composições A-Ti, A-K e A-Na. Outra característica importante é quanto às temperaturas de sinterização utilizadas para a queima das composições A-KNaTi. Essas suportaram temperaturas de até 1350°C, o que não foi possível com as composições contendo somente carbonato de sódio.

A densidade aparente, apresentada na figura 5.11 e conseqüentemente a porosidade aparente, figura 5.12 são fatores essenciais para justificar o comportamento mecânico descrito pelas composições A-KNaTi, nas diferentes temperaturas de queima. A densidade aparente é maior nas composições sinterizadas a 1250°C, assim como o maior valor do módulo de ruptura também, já a porosidade aparente nessa temperatura tem os menores valores.

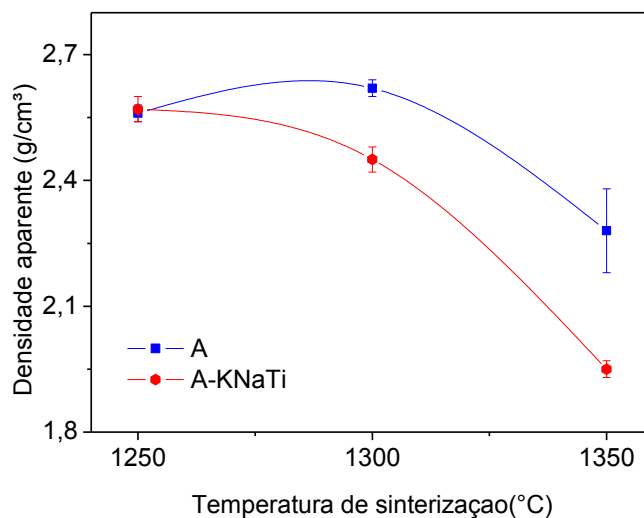


Figura 5.11 Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições contendo nitrato de potássio, carbonato de sódio e óxido de titânio simultaneamente.

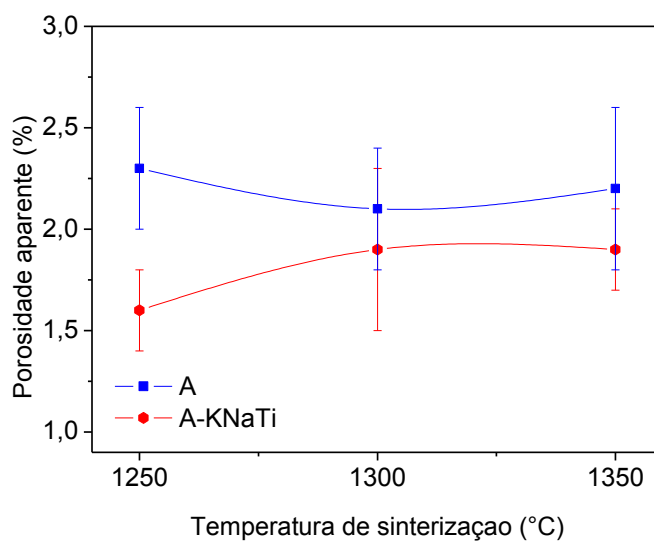


Figura 5.12 Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas aluminosas contendo nitrato de potássio, carbonato de sódio e óxido de titânio simultaneamente.

Na figura 5.13 é possível comparar o comportamento do módulo de ruptura apresentado pelas amostras de porcelanas aluminosas e pelas amostras de porcelanas aluminosas com a adição de dopantes.

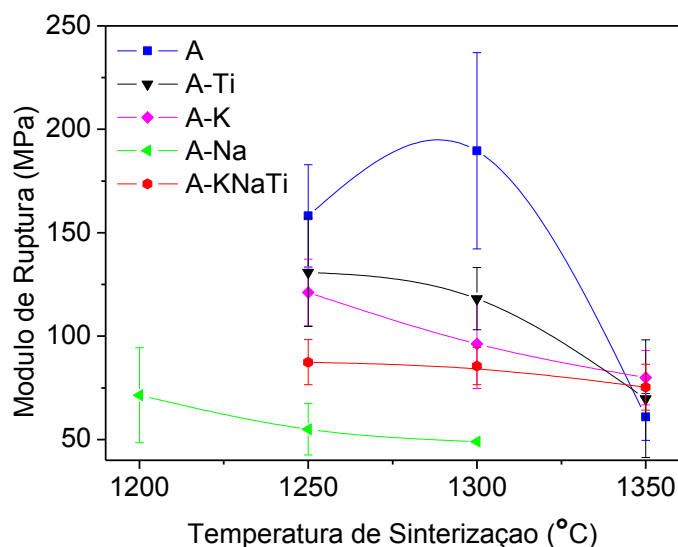


Figura 5.13 Resultados da resistência mecânica das composições de porcelanas aluminosas, apresentando o comportamento das composições contendo aditivos e da composição sem adição de aditivos.

As temperaturas de queima utilizadas, e o valor médio do módulo de ruptura atingido pelas composições de porcelanas aluminosas e pelas composições de porcelanas aluminosas com a adição de dopantes estão apresentados na tabela 5.4.

Tabela 5.4 Valores referentes ao módulo de ruptura atingido para cada grupo de composições em função de temperatura de sinterização utilizada.

Composição de alumina +	Módulo de ruptura em função da temperatura de sinterização (MPa)			
	1200°C	1250°C	1300°C	1350°C
Alumina (sem adição de aditivos) (A)	-	158	190	61
Óxido de titânio (A-Ti)	-	131	118	70
Nitrato de potássio (A-K)	-	121	96	80
Carbonato de sódio (A-Na)	71,5	55	46	-
Nitrato de potássio + carbonato de sódio + óxido de titânio (A-KNaTi)	-	87,4	85,5	75,3

O resultado da absorção de água em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas aluminosas e pelas composições de porcelanas aluminosas com a adição de dopantes são mostradas na figura 5.14. As temperaturas de sinterização na qual a quantidade de absorção de água é a mais baixa são mostradas na tabela 5.5.

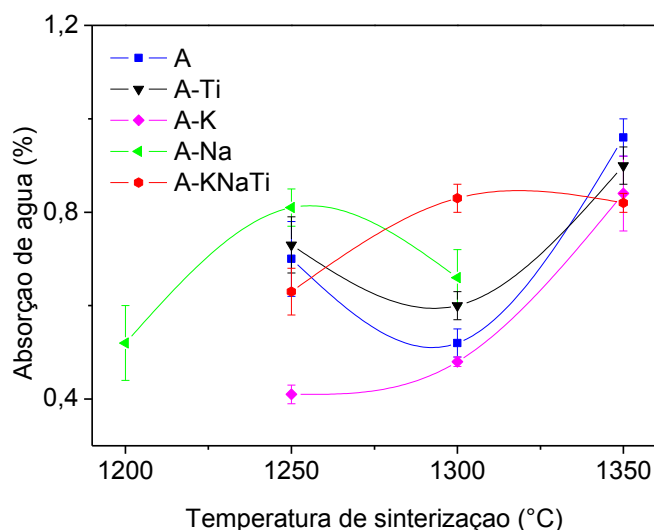


Figura 5.14 Absorção de água em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas aluminosas.

Tabela 5.5 Porcentagem mínima de absorção de água encontrada para as composições de porcelanas aluminosas em função das temperaturas de sinterização.

Composição	A	A-Ti	A-K	A-Na	A-KNaTi
Absorção de água (%)	0,5	0,6	0,4	0,5	0,6
Temperatura de sinterização (°C)	1300	1300	1250	1200	1250

Os valores da quantidade a água absorvida pelas composições sinterizadas foram todos menores que 1%.

O resultado da retração linear em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas aluminosas são mostrados na figura 5.15. As

temperaturas de sinterização na qual a retração linear foi máxima são mostradas na tabela 5.6.

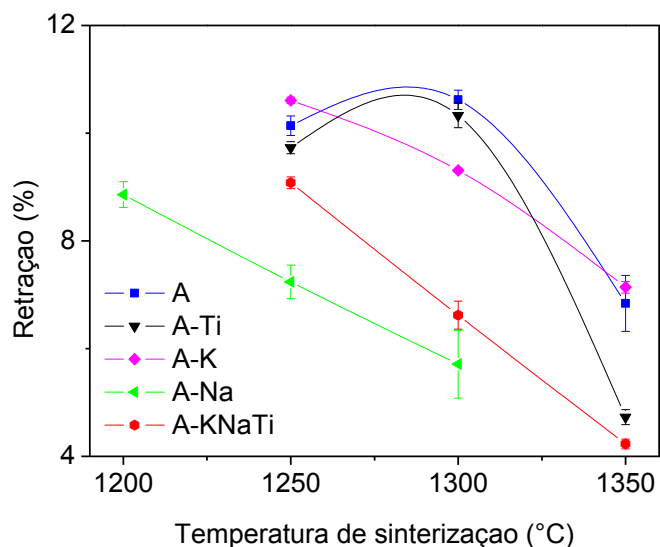


Figura 5.15 Retração linear em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas aluminosas.

Tabela 5.6 Porcentagem máxima de retração linear encontrada para as composições de porcelanas aluminosas em função das temperaturas de sinterização.

Composição	A	A-Ti	A-K	A-Na	A-KNaTi
Retração linear (%)	10,6	10,3	10,6	8,9	9,1
Temperatura de sinterização (°C)	1300	1300	1250	1200	1250

A adição destes aditivos provoca uma diminuição nos valores da densidade aparente, conforme tabela 5.7. Assim como ocorre com a resistência mecânica, a maior densidade obtida é referente à composição sem adição de aditivos, seguida das composições contendo óxido de titânio.

Tabela 5.7 Valores da máxima densidade aparente encontrada para as composições de porcelanas aluminosas e as respectivas temperaturas de sinterização.

Composição	A	A-Ti	A-K	A-Na	A-KNaTi
Densidade aparente (g/cm ³)	2,7	2,7	2,5	2,6	2,6
Temperatura de sinterização (°C)	1250	1250	1250	1200	1250

5.2.1.1 - Microscopia eletrônica de varredura das composições aluminosas

Através das micrografias é possível analisar a formação da microestrutura das porcelanas aluminosas e principalmente a quantidade e formato dos poros existentes e dos cristais de mulita nas diferentes composições.

Na figura 5.16 é possível comparar a porosidade das composições. Em cada micrografia está especificado a temperatura de sinterização para a qual se obteve a maior densidade.

Um fato importante é quanto à resistência mecânica apresentada pelas composições e a característica como está a distribuição da porosidade nas mesmas. Lembrando que a menor resistência mecânica entre as composições aluminosas é da composições A-Na (carbonato de sódio), e conforme figura 5.16 (d) não apresenta a maior porosidade. Este efeito mostra que não só a porosidade afeta a resistência mecânica, mas também a resistência das diversas fases podem ser alteradas com a introdução dos aditivos. Como os aditivos atuam principalmente na fase vítrea, supõe-se que a introdução de destes óxidos fez diminuir a resistência mecânica da fase vítrea, sendo este efeito mais pronunciado para o óxido de sódio.

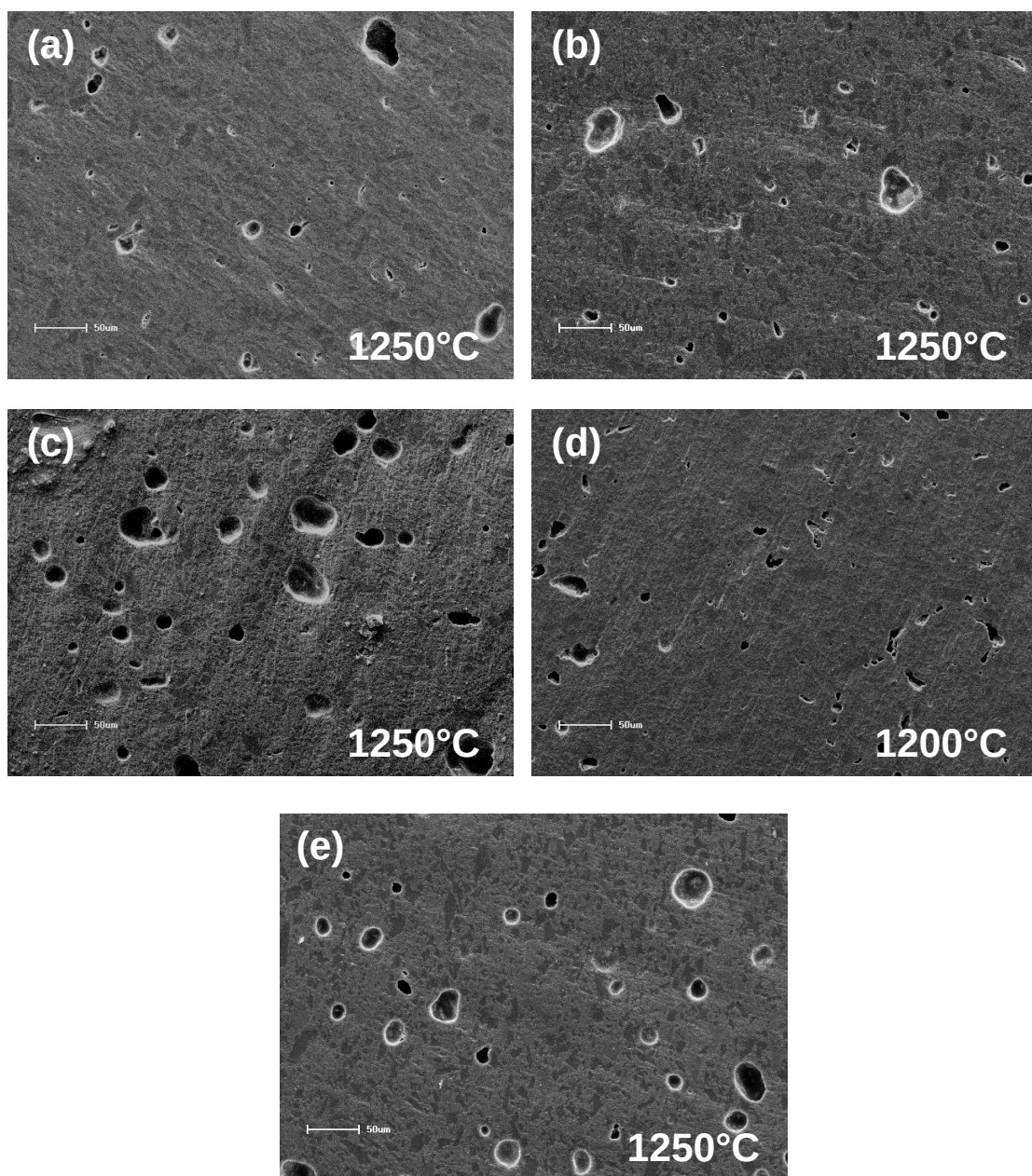


Figura 5.16 Comparativo entre as micrografias de porcelanas aluminosas, comparando a porosidade existente entre elas, todas com escala de 50 μm : a) Composição A b) A-Ti, c) A-K, d) A-Na, e) A-KNaTi.

Em seguida serão identificadas as principais fases formadas durante a sinterização das composições. A figura 5.17 é referente à composição A, sinterizada em temperaturas de 1250°C.

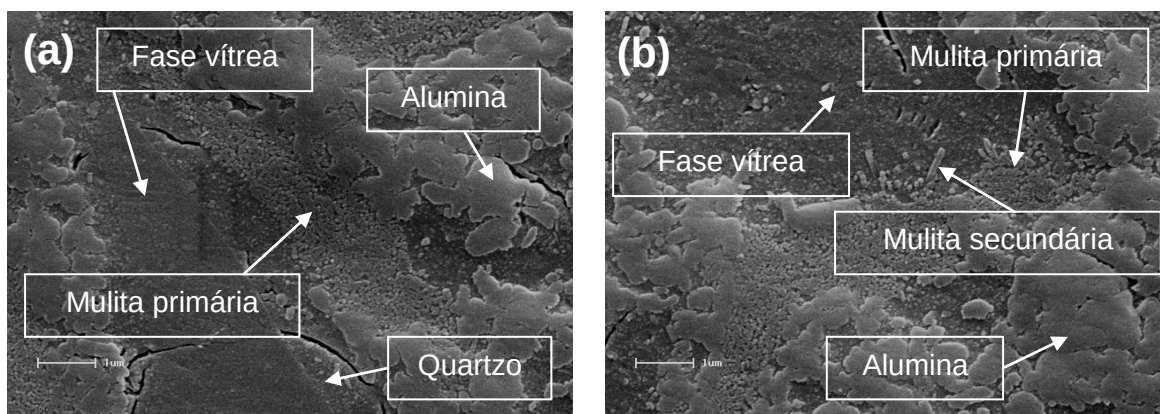


Figura 5.17 Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, de uma composição de porcelana sem adição de aditivo, para análise da microestrutura, sinterizada em temperatura de 1250 °C. Todas as micrografias possuem a barra de escala de 1 µm.

Na figura 5.18 é observada as micrografias eletrônicas de varreduras da amostra sinterizada em temperatura de 1250 °C, essa amostra contém 6% de óxido de titânio.

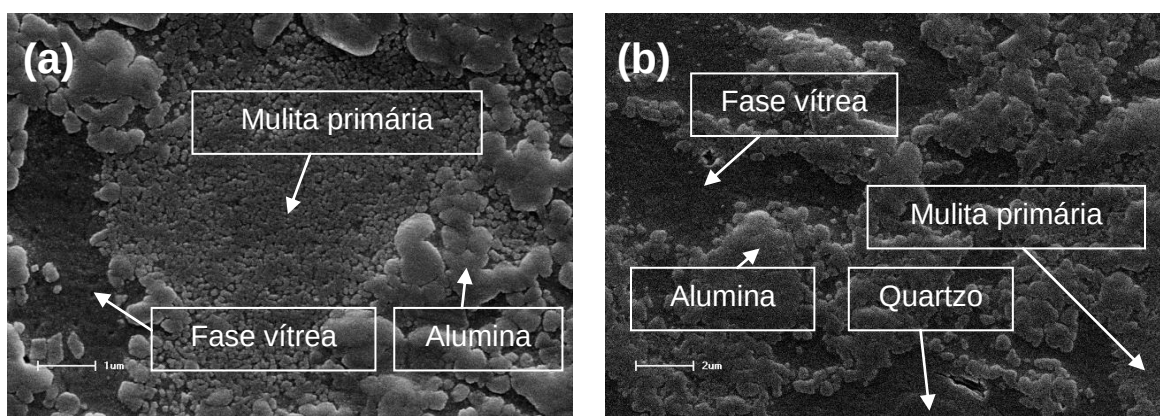


Figura 5.18 Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, de uma composição contendo 6% de óxido de titânio (A-Ti), sinterizada em temperaturas de 1250 °C. As micrografias possuem a barra de escala de 1 µm (figura a) e 2 µm (figura b).

Na figura 5.17 é possível identificar claramente as principais fases existentes na microestrutura da composição A, as quais foram identificadas pelo

difratograma de raios X. Uma característica recorrente nos cristais de quartzo é o aparecimento de trincas que circundam estes cristais, essas trincas ocorrem devido a transformação do quartzo β em quartzo α durante o resfriamento.

Na composição A-Ti não foi identificado a presença de mulita secundária, somente uma grande quantidade de mulita primária. Na figura 4.18 (b) é possível perceber a presença de um cristal de quartzo na microestrutura, e ao redor do cristal de quartzo é possível perceber uma espécie de anel (sem presença de mulita e de alumina) que é formado devido a dissolução do mesmo, como essa região é muito rica em quartzo, não existe a formação de mulita, a qual necessita de uma quantidade estequiométrica de alumina e quartzo para a sua formação.

Na figura 5.19 as micrografias eletrônicas de varreduras são de uma composição de porcelana sinterizada em temperatura de 1250 °C, essa composição contém 6% de nitrato de potássio.

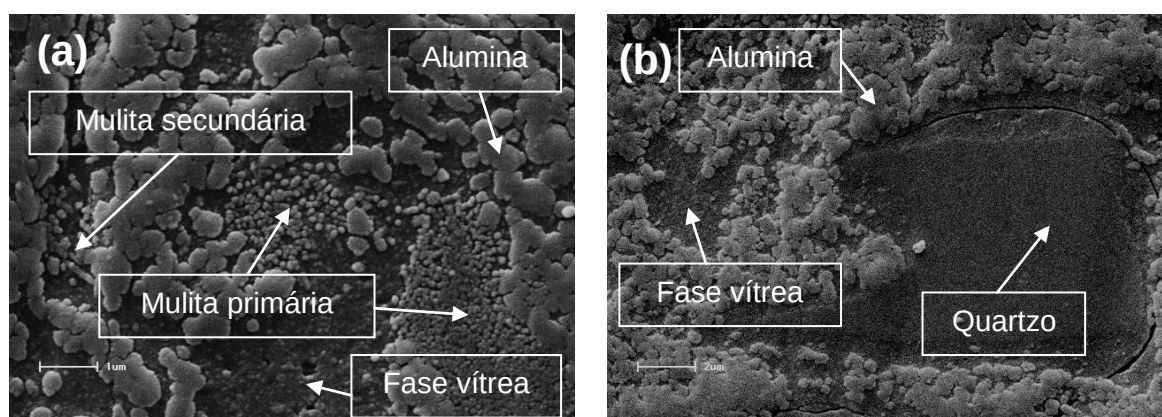


Figura 5.19 Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, de uma composição contendo 6% de nitrato de potássio (A-K), sinterizada em temperaturas de 1250 °C. As micrografias possuem a barra de escala de 1 µm (figura a) e 2 µm (figura b).

Na figura 5.19 (a) é possível identificar uma grande formação de mulita primária, a mulita secundária aparece de maneira bem reduzida. Já na figura 5.19 (b) pode ser observado um cristal de quartzo, o qual sofreu dissolução e apresenta trinca em seu contorno.

Na figura 5.20 as micrografias eletrônicas de varreduras são da composição A-Na sinterizada em temperatura de 1200 °C.

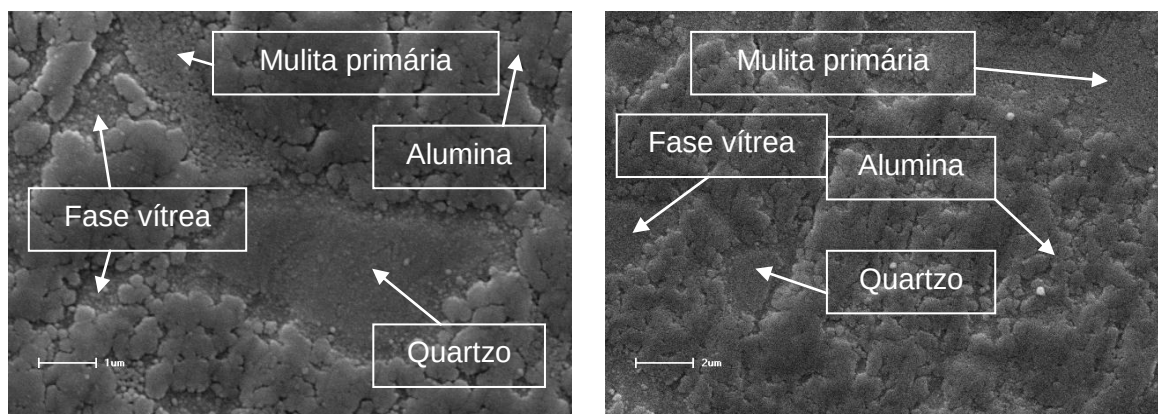


Figura 5.20 Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, de uma composição contendo 6% de carbonato de sódio (A-Na), sinterizada em temperaturas de 1200 °C. As micrografias possuem a barra de escala de 1 μm (figura a) e 2 μm (figura b).

Na figura 5.21 as micrografias eletrônicas de varreduras são da composição A-KNaTi sinterizada em temperatura de 1250°C.

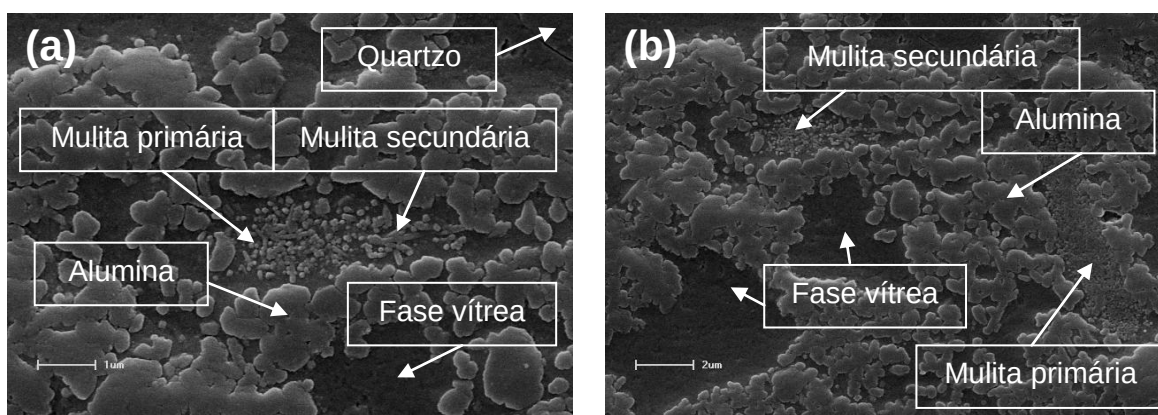


Figura 5.21 Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, de uma composição contendo 2% de nitrato de potássio, 2% de carbonato de sódio e 2% de óxido de titânio (A-KNaTi), sinterizada em temperaturas de 1250°C. As micrografias possuem a barra de 1μm (figura a) e 2μm (figura b).

Na figura 5.20 não foi identificado a presença de mulita secundária na microestrutura. Porém a presença de mulita primária é bem visível, também existe a presença de alguns cristais de quartzo. Nota-se que os cristais de quartzo apresentam dissolução do cristal na fase vítrea presente ao redor do mesmo. Este

cristal de quartzo não apresentou trincas em seu contorno pois seu tamanho não foi suficiente para gerar tensões que pudessem trincar a matriz.

Na composição A-KNaTi a mulita secundária aparece de forma bem reduzida, já a mulita primária se apresenta em maiores quantidades. Também é possível identificar a presença de um cristal de quartzo.

5.2.1.2 - Espectros de difração de raios x das amostras sinterizadas

Na figura 5.22 é mostrado o espectro de difração de raios x da composição A. Para a composição “A” foram identificados as seguintes fases: alumina, quartzo e mulita. Um aspecto importante destas fases é o aparecimento da fase quartzo. Embora a composição utilize alumina e não quartzo, todas as composições estudadas apresentaram quartzo, o qual é proveniente das matérias primas, conforme mostrado nos difratogramas da figura 5.22.

Os espectros das demais composições deste grupo apresentaram as mesmas fases identificadas na composição A, entretanto apresentaram variações nas intensidades destas fases. A figura 5.22 mostra as variações ocorridas nas fases alumina, quartzo e mulita.

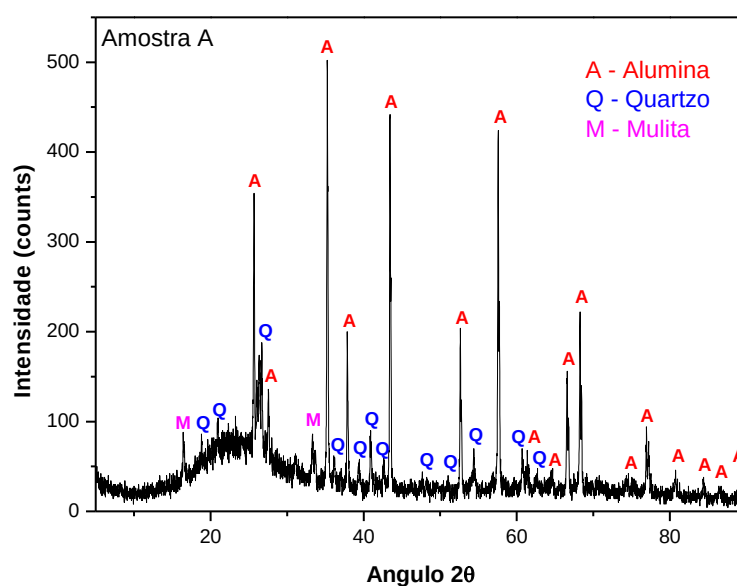


Figura 5.22 Espectro de difração de raios X da composição A sinterizada.

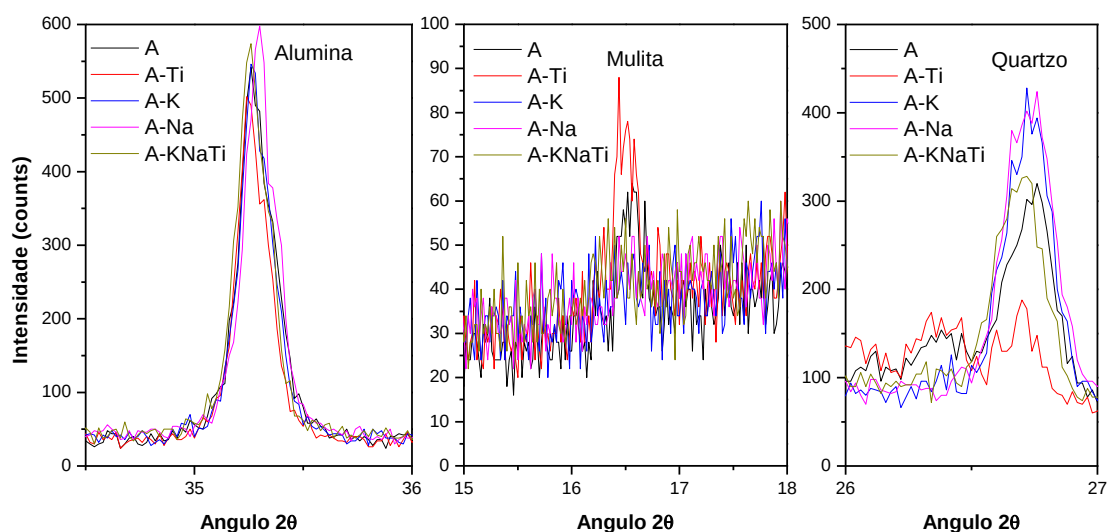


Figura 5.23 Detalhes dos espectros de difração de raios X referentes as fases alumina, mulita e quartzo das composições A, A-Ti, A-K, A-Na e A-KNaTi.

Na figura 5.23 pode-se observar que a para as composições do grupo “A” a alumina permaneceu inalterada, entretanto ocorreram mudanças nas fases mulita e quartzo dependendo do aditivo utilizado. A presença de óxido de titânio levou ao maior aumento da quantidade de mulita e a maior redução na quantidade de quartzo. Já a presença de nitrato de potássio e carbonato de sódio promoveu uma menor dissolução do quartzo e não alterou a quantidade de mulita, quando comparado a composição base A.

Comparando-se a intensidade dos picos de difração para as fases cristalinas presentes nas composições A e A-KNaTi, observa-se que as fases cristalinas tiveram resultados praticamente idênticos. Como a resistência mecânica da composição A-KNaTi foi 53,8% menor que a da composição A, a densidade das duas composições foram praticamente idênticas e como a porosidade estão muito próximas, pode-se concluir que a diferença de resistência mecânica não se deve apenas as fases cristalinas, mas sim ao comportamento da fase vítrea.

5.2.1.3 - Microanálise por energia dispersiva EDS

As microanálises por energia dispersiva EDS das composições sinterizadas foram utilizadas para identificar os elementos químicos presentes nas

composições com aditivos e também auxiliaram na identificação das respectivas fases observadas nas micrografias eletrônicas de varredura. Na figura 5.24 é apresentado uma microanálise da composição A-KNaTi. A região analisada A micrografia representada pela figura 5.25 é referente a região da microestrutura que foi realizado a microanálise por energia dispersiva EDS.

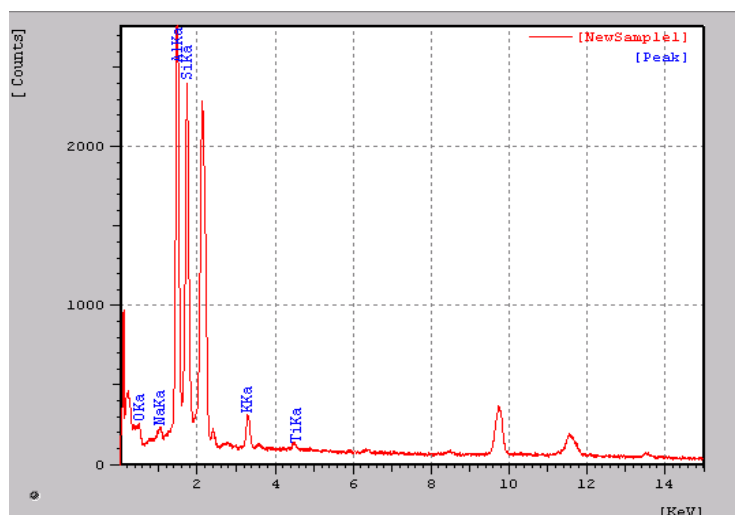


Figura 5.24 Microanálise por energia dispersiva EDS, realizada na composição A-KNaTi, contendo nitrato de potássio, carbonato de sódio e óxido de titânio como aditivos.

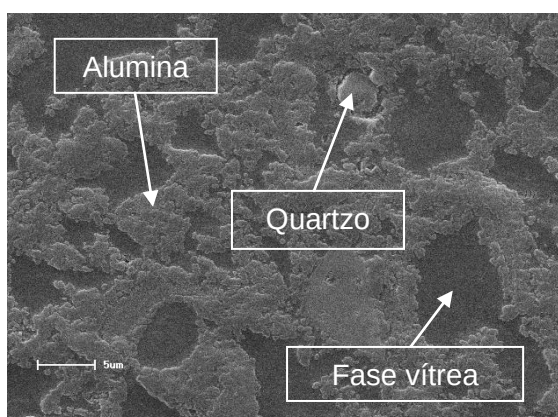


Figura 5.25 Micrografia da região da composição A-KNaTi de onde foi realizada a microanálise EDS. A micrografia está com tamanho de escala de 5 μm.

Na tabela 5.8 são mostrados os componentes identificados na região analisada na figura 5.24. Pode-se observar que dos aditivos adicionados o potássio

foi encontrado em maior quantidade. Isto é devido a presença de potássio proveniente do feldspato potássico.

Tabela 5.8 Elementos encontrados na microanálise EDS e a quantidade de cada elemento, para uma composição A-KNaTi, contendo nitrato de potássio, carbonato de sódio e óxido de titânio.

Elemento	Quantidade (%)
Oxigênio (O)	16.691
Sódio (Na)	1.090
Alumina (Al)	38.992
Quartzo (Si)	34.697
Potássio (K)	6.859
Titânio (Ti)	1.671
Total	100 %

5.2.2 - Porcelanas Silicosas.

As composições de porcelanas silicosas, são aquelas as quais foram confeccionadas com as seguintes matérias-primas: argila, feldspato, caulim e quartzo. Na figura 5.26 são observados os resultados dos ensaios de flexão em três pontos em função da temperatura de sinterização realizados nos corpos de prova da composição Q e da composição Q-Ti.

A composição Q foi dentre as composições silicosas a que obteve a maior resistência mecânica, sendo essa obtida em temperaturas de 1300 °C. O valor do módulo de ruptura foi de aproximadamente 62 MPa. As temperaturas de sinterização utilizadas para este grupo de composições foram de 1250, 1300 e 1350 °C.

A densidade aparente da composição Q, conforme figura 5.27 mostra que a maior densidade é obtida em temperaturas de sinterização de 1300 °C, coincidindo com a maior resistência mecânica à flexão, conforme figura 5.26, mostrando um comportamento de grande dependência entre a resistência mecânica e densidade.

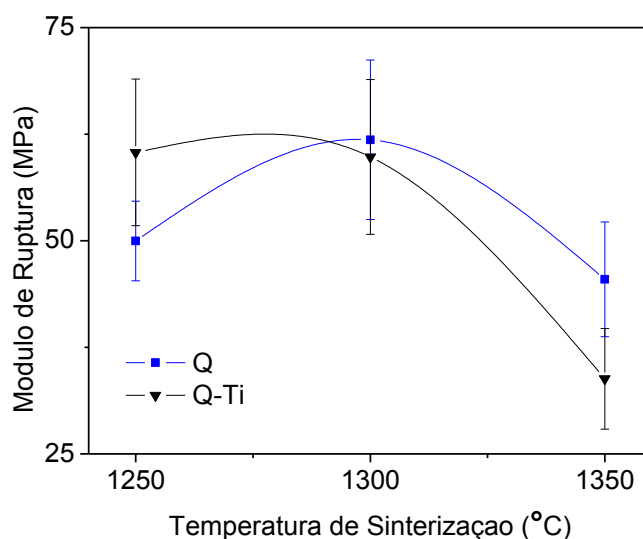


Figura 5.26 Resultado da resistência mecânica das composições Q e Q-Ti.

As composições Q-Ti, apresentaram comportamento muito semelhante às composições Q, conforme figura 5.26. No entanto para as composições Q-Ti a melhor resistência mecânica foi obtida na temperatura de 1250 °C, a qual é 50 °C menor que a encontrada para a composição Q. É importante ressaltar que o módulo de ruptura das composições Q-Ti é de 60MPa, sendo muito próximo ao atingido pelas composições Q que é de 62MPa em temperaturas de 1300 °C.

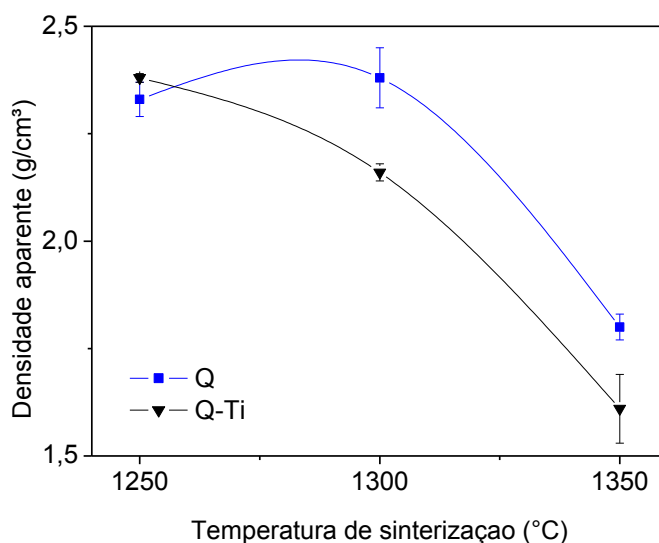


Figura 5.27 Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições Q e Q-Ti.

Para as composições Q-Ti, a mais baixa porosidade aparente é atingida em temperaturas de queima de 1250 °C, conforme figura 5.28, essa porosidade está abaixo de 2%.

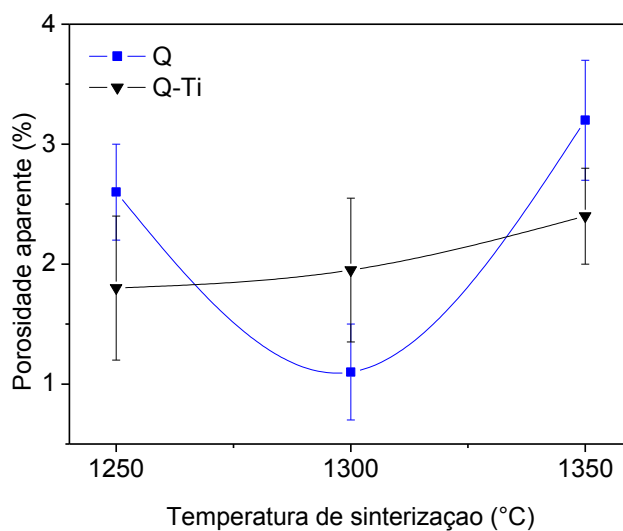


Figura 5.28 Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições Q e Q-Ti.

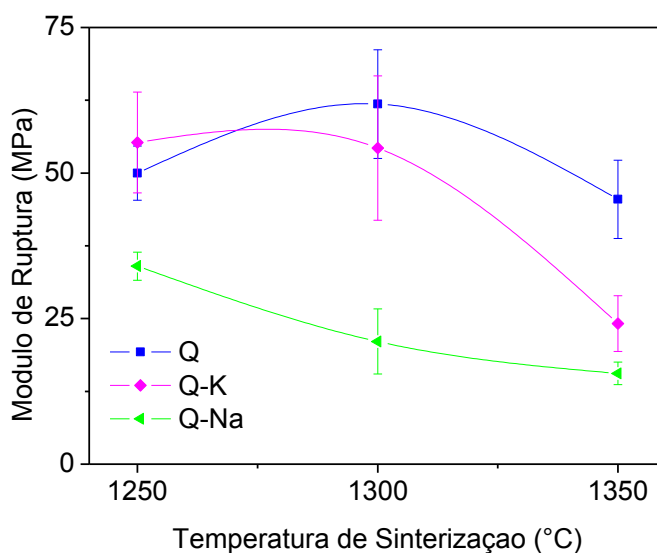


Figura 5.29 Resistência mecânica em função da temperatura de sinterização para as composições Q, Q-K e Q-Na.

As composições Q-K, figura 5.29 apresentam comportamento semelhante às composições Q-Ti, conforme figura 5.26, e a maior resistência mecânica que é de 55 MPa é obtida em temperaturas de 1250 °C. Como na composição Q-Ti, a composição Q-K teve o maior valor de densidade aparente em 1250 °C.

As composições Q-Na também apresentam a maior resistência mecânica nas composições sinterizadas em temperaturas de 1250 °C.

Observa-se, também, que para as composições Q-K e Q-Na a resistência mecânica é diretamente influenciada pela densidade aparente (figura 5.30) e pela porosidade aparente (figura 5.31).

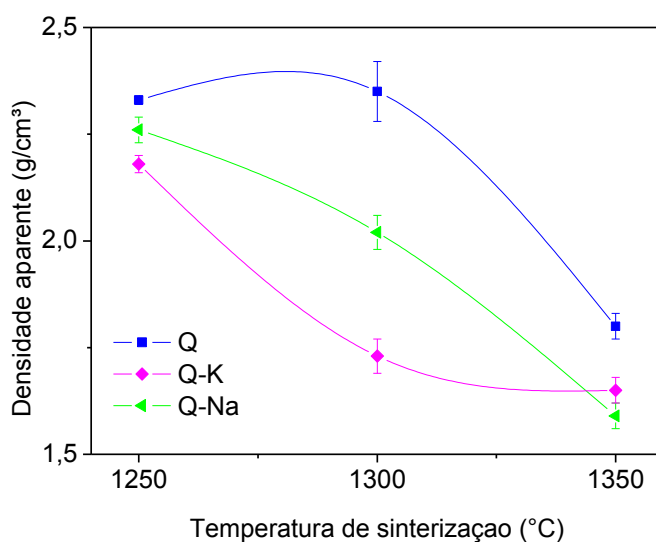


Figura 5.30 Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições Q, Q-K e Q-Na.

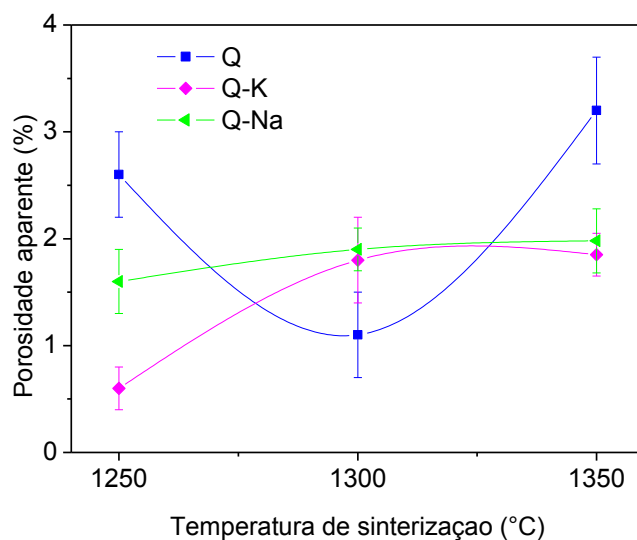


Figura 5.31 Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições Q, Q-K e Q-Na.

A composição Q-KNaTi contendo nitrato de potássio, carbonato de sódio e óxido de titânio como aditivos, o maior módulo de ruptura é encontrado nas composições sinterizadas a 1250 °C. A partir dessa temperatura a resistência mecânica diminui drasticamente à medida que se aumenta a temperatura de sinterização, conforme figura 5.32.

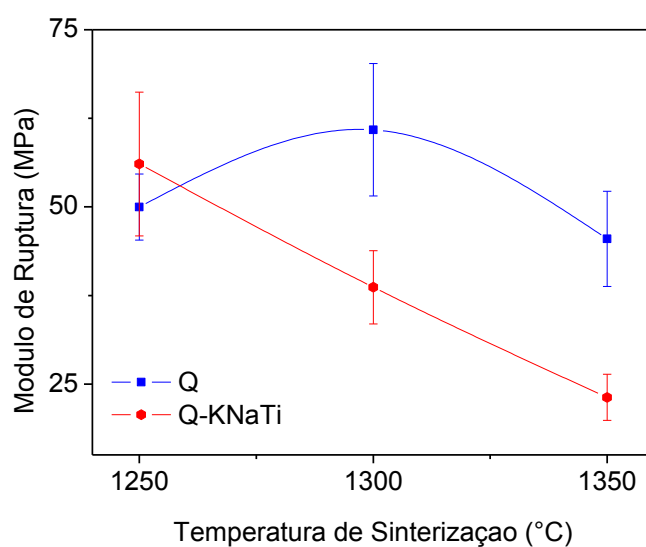


Figura 5.32 Resistência mecânica em função da temperatura de sinterização para as composições Q e Q-KNaTi.

A baixa porosidade aparente apresentada pelas composições Q-KNaTi, conforme figura 5.34 sinterizadas em temperaturas de 1250 °C, coincidem com a densidade aparente elevada, figura 5.33 e que influenciam diretamente na resistência mecânica das composições, sendo essas as que obtiveram a maior resistência dentre as composições Q-KNaTi.

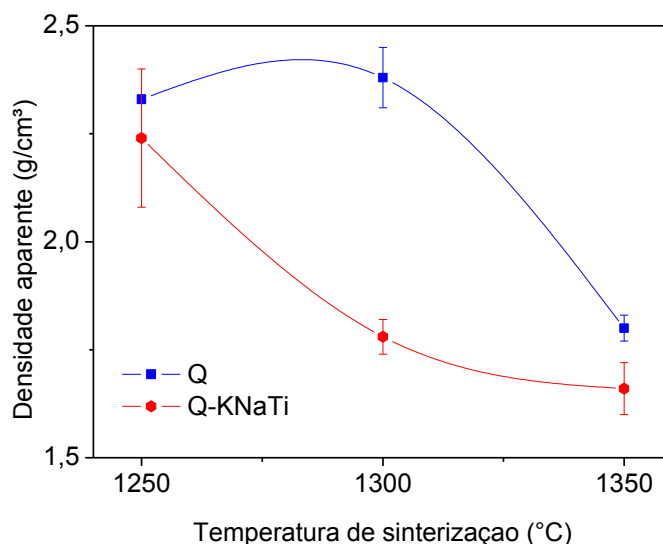


Figura 5.33 Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições Q e Q-KNaTi.

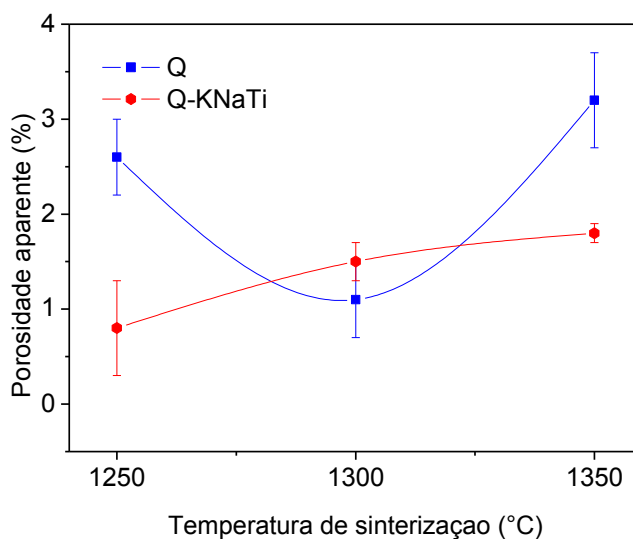


Figura 5.34 Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições Q e Q-KNaTi.

A presença dos aditivos utilizados nas porcelanas silicosas, agem de maneira a abaixar as temperaturas de sinterização.

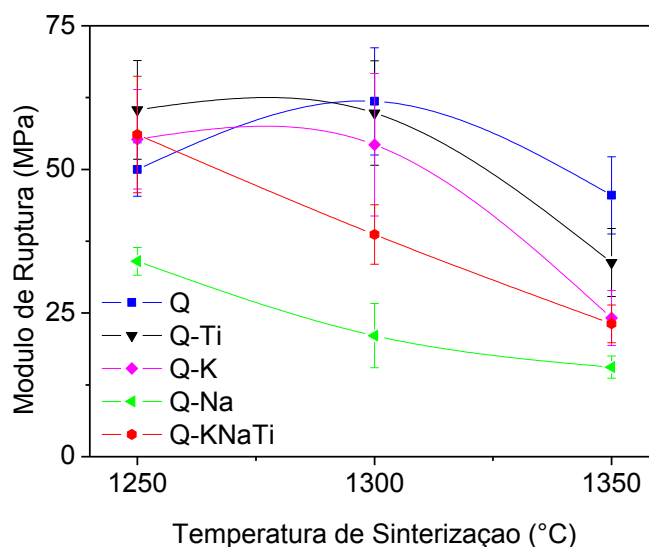


Figura 5.35 Resultados da resistência mecânica das composições de porcelanas silicosas, apresentando o comportamento das composições contendo aditivos e da composição Q.

Conforme figura 5.35 exceto a composição Q, as demais tiveram a temperatura ideal de sinterização em 1250 °C. Este efeito foi mais pronunciado para as composições Q-Na e Q-KNaTi, mostrando a grande influência do Na nestas porcelanas

As temperaturas de queima utilizadas, e o valor médio do módulo de ruptura atingido por cada grupo de composições estão descritos na tabela 5.9.

O resultado da absorção de água em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas silicosas são mostrados na figura 5.36. As temperaturas de sinterização na qual a quantidade de absorção de água é a mais baixa são mostradas na tabela 5.10.

Tabela 5.9 Valores referentes ao módulo de ruptura atingido para cada grupo de composições em função de temperatura de sinterização utilizada.

Composição de quartzo +	Módulo de ruptura em função da temperatura de sinterização (MPa)		
	1250°C	1300°C	1350°C
Quartzo (sem adição de aditivos) (Q)	49	61	45,5
Óxido de titânio (Ti)	60	59	33
Nitrato de potássio (Q-K)	55	54	24
Carbonato de sódio (Q-Na)	34	21	15,5
Nitrato de potássio + carbonato de sódio + óxido de titânio (Q-KNaTi)	56	38	23

A figura 5.36 é referente a absorção de água que as composições de porcelanas silicosas absorveram.

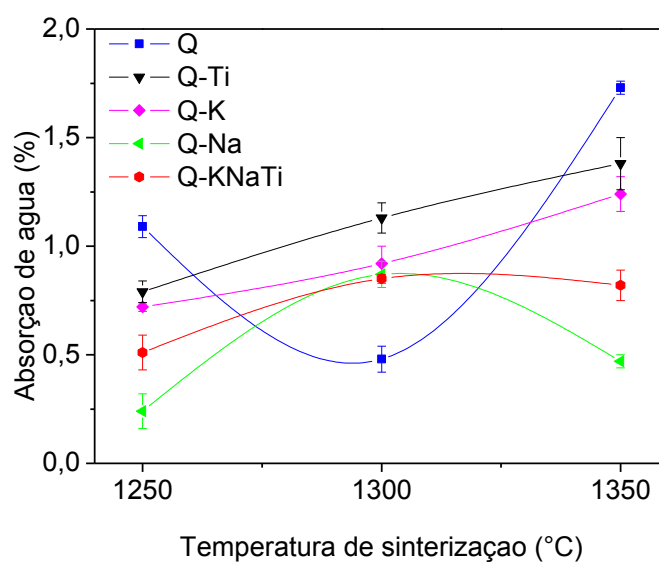


Figura 5.36 Absorção de água em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas silicosas.

Tabela 5.10 Porcentagem mínima de absorção de água encontrada para as composições de porcelanas aluminosas em função das temperaturas de sinterização.

Composição	Q	Q-Ti	Q-K	Q-Na	Q-KNaTi
Absorção de água (%)	0,5	0,8	0,7	0,2	0,5
Temperatura de sinterização (°C)	1300	1250	1250	1250	1250

Os valores da porcentagem de água absorvida pelas composições sinterizadas, foi menor que 2%, para as temperaturas de sinterização utilizadas, sendo menores que 1% para as composições sinterizadas nas temperaturas com os maiores valores de densidade aparente.

O resultado da retração linear em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas silicosas são mostrados na figura 5.37. As temperaturas de sinterização na qual a retração linear foi máxima são mostradas na tabela 5.11.

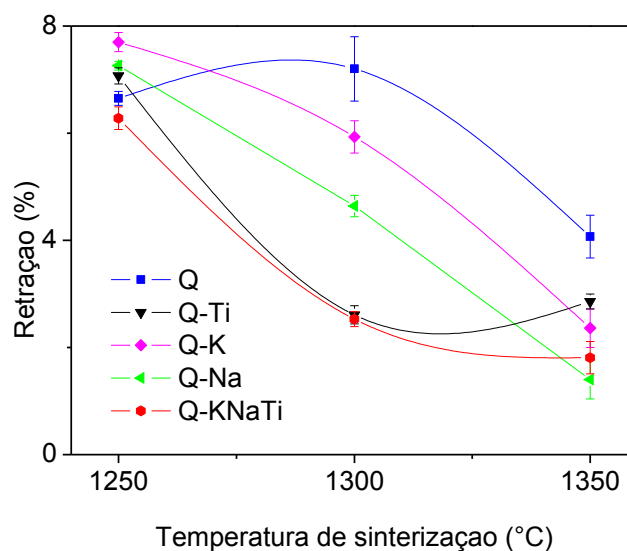


Figura 5.37 Retração linear em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas silicosas.

Tabela 5.11 Porcentagem máxima de retração linear encontrada para as composições de porcelanas silicosas em função das temperaturas de sinterização

Composição	Q	Q-Ti	Q-K	Q-Na	Q-KNaTi
Retração linear (%)	7,2	7,1	7,7	7,3	6,3
Temperatura de sinterização (°C)	1300	1250	1250	1250	1250

Os valores máximos de retração encontrados para as composições foram ao redor de 7% e são menores que os encontrados para as porcelanas aluminosas, as quais ficaram em torno de 10%.

Na tabela 5.12 são mostrados os valores da densidade aparente em função da temperatura de sinterização utilizadas. Pode-se observar, na figura 5.12 que as densidades ficaram entre 2,4 e 2,2 g/cm³, sendo menores que as encontradas para as composições das porcelanas aluminosas que ficaram entre 2,7 e 2,5 g/cm³. Isto ocorre por que a alumina possui uma densidade maior que o quartzo, elevando assim as densidades das composições aluminosas.

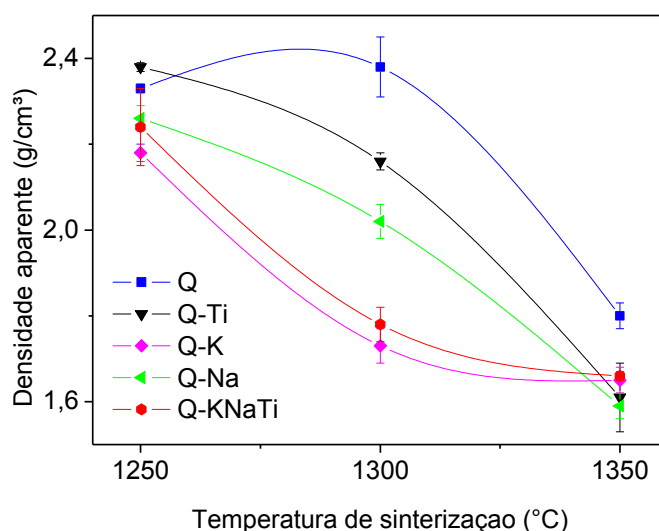


Figura 5.38 Densidade aparente em função de temperatura de sinterização para as composições de porcelanas silicosas.

Tabela 5.12 Valores da máxima densidade encontrada para as composições de porcelanas silicosas e as respectivas temperaturas de sinterização.

Composição	Q	Q-Ti	Q-K	Q-Na	Q-KNaTi
Densidade (g/cm ³)	2,4	2,4	2,3	2,2	2,2
Temperatura de sinterização (°C)	1300	1250	1250	1250	1250

5.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura das composições silicosas

Na figura 5.39 é possível comparar a porosidade das composições. Em cada micrografia está especificado a temperatura de sinterização a que cada composição foi submetida.

Os poros observados na figura 5.39 são basicamente de dois tipos. Os poros da composição Q, (figura 5.39 “a”) possuem formato alongado e irregular, sendo compatíveis com uma porosidade que ainda não foi eliminada na sinterização. Já os poros da composição Q-KNaTi, (figura 5.39 “e”) possuem um formato arredondado, compatíveis com uma porosidade formada por aprisionamento de gases.

O formato e quantidade dos poros estão diretamente ligado com a resistência da porcelana. A quantidade e o formato dos poros é inversamente proporcional a resistência mecânica à flexão do corpo-de-prova.

Para poros com formatos irregulares, a resistência e flexão diminui, devido existir concentração de tensões nas extremidades onde existe ângulos menores que 90°. E quanto menor for esse ângulo maior será a tensão acumulada nessa região, ocasionando as trincas. A propagação dessa trinca ocorre de maneira a interconectar uma quantidade elevada de poros, ocasionando uma ruptura no corpo-de-prova de maneira rápida.

Os poros com formatos arredondados tendem a dissipar a tensão ao longo da superfície do poro. Dessa maneira para ocorrer o surgimento de uma trinca necessita-se de uma tensão elevada concentrada em uma área específica do poro.

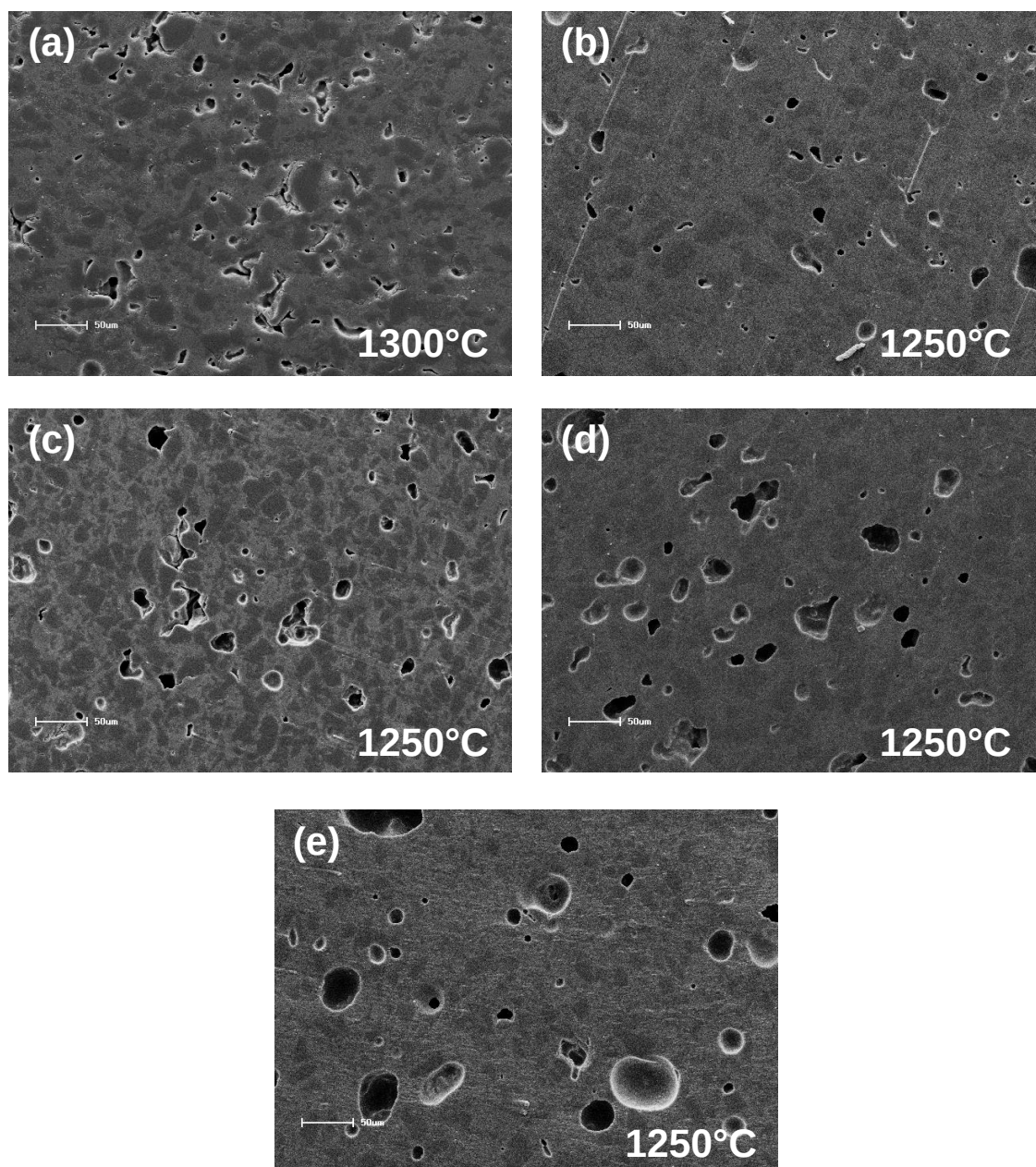


Figura 5.39 Comparativo entre as micrografias de porcelanas silicosas, comparando a porosidade existente entre elas: a) Q, b) Q-Ti, c) Q-K, d) Q-Na, e) Q-KNaTi. Todas as micrografias possuem tamanho da escala de 50 μm .

A seguir serão identificadas as principais fases formadas durante a sinterização das composições silicosas. A figura 5.40 é referente à composição Q, sinterizada a 1300 °C.

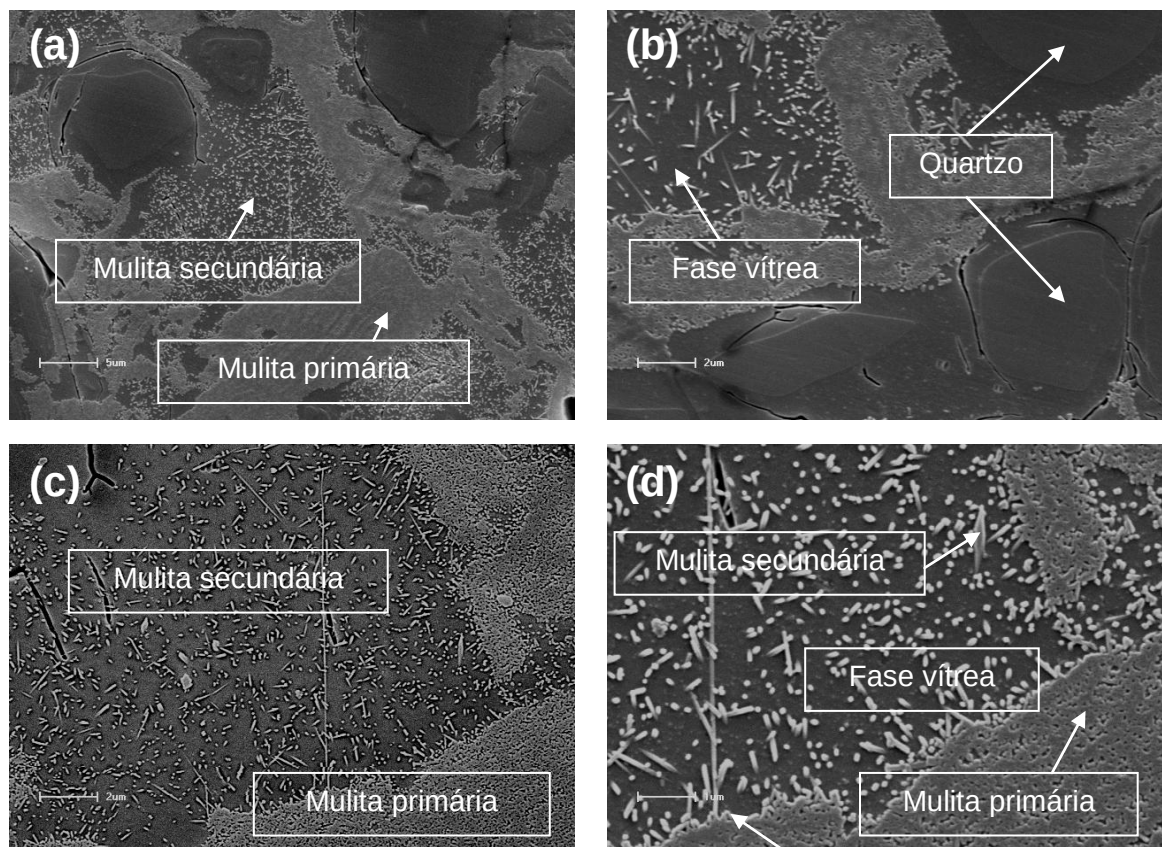


Figura 5.40 Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários (figura a, b e d) e elétrons retroespalhados (figura c) da composição Q. As imagens a, b, c e d estão com escala de ampliação de: 5 μm, 2 μm, 2 μm e 1 μm respectivamente.

Na microestrutura da composição Q, é possível identificar a presença de mulita primária e mulita secundária, a mulita secundária apresenta-se de tal maneira que está sempre circundada pelas mulitas primárias. Outro aspecto das mulitas secundárias é o seu entrelaçamento, o que favorece a elevação de resistência mecânica da microestrutura. Foi identificado também a presença dos cristais de quartzo, os quais apresentam uma série de microtrincas ao redor dos seus cristais. Esses cristais trincam devido à diferença de contração térmica existente entre eles e a fase vítrea da matriz. É durante a transformação do quartzo β em quartzo α , durante o resfriamento, que ocorrem estas trincas.

Outra característica importante é quanto à dissolução do cristal de quartzo. Na figura b é possível visualizar com clareza esse fenômeno. Ao ocorrer a dissolução do cristal de quartzo, a fase vítrea presente ao redor do mesmo, acaba

ficando rica em quartzo, formando assim uma espécie de anel ao redor do cristal de quartzo, e como nesse anel formado a fase vítrea acaba ficando muito rica em quartzo, não existe possibilidade de haver a formação de mulita nessas regiões.

Na figura 5.41 as micrografias eletrônicas de varreduras são de uma composição de porcelana silicosa sinterizada em temperatura de 1250 °C, essa composição contém 6% de óxido de titânio como aditivo.

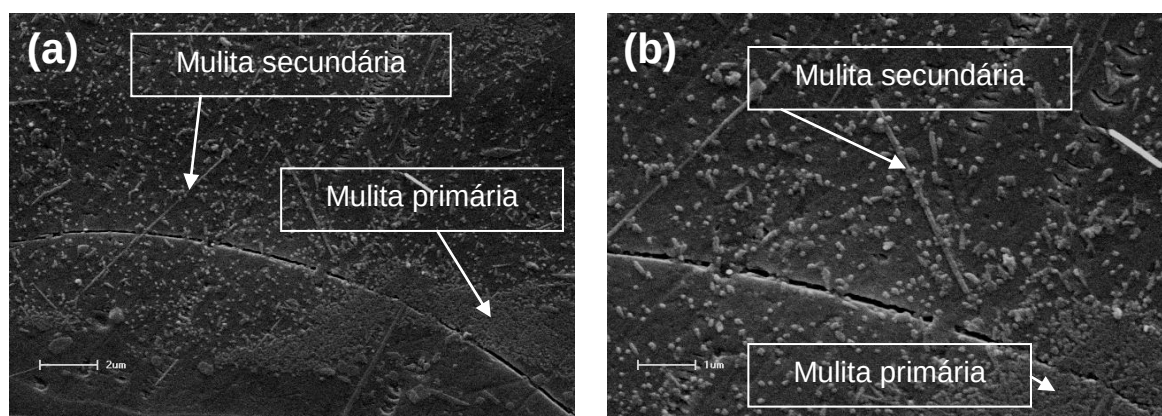


Figura 5.41 Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, da composição Q-Ti. A escala de aumento é de 2 μm para figura (a) e 1 μm para figura (b).

A micrografia da composição Q-Ti apresenta em sua microestrutura mulitas primárias e secundárias, sendo que alguns cristais da mulita secundária apresentam cristais muito alongados, conforme pode ser visualizado na figura 5.41–b. Também é possível identificar a presença de cristais de quartzo, e seu trincamento.

Na figura 5.42 as micrografias eletrônicas de varreduras são da composição Q-K em temperatura de 1250 °C.

Na micrografia realizada na composição Q-K é possível identificar a presença de uma grande quantidade de cristais de mulita primária, e alguns cristais de mulita secundária, esses que estão envolvidos pela mulita primária.

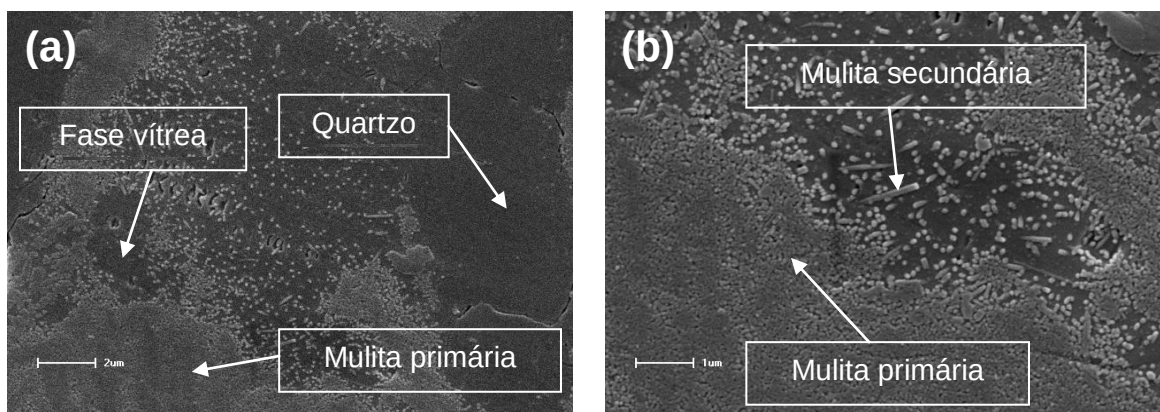


Figura 5.42 Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, da composição Q-K. A escala de aumento é de 2 μm para figura (a) e 1 μm para Figura (b).

Assim como todas as composições silicosas, nesta micrografia também aparecem cristais de quartzo e microtrincas formadas ao redor desses cristais. Essas microtrincas características dos cristais de quartzo influenciam de maneira negativa na resistência mecânica das composições silicosas.

Na figura 5.43 as micrografias eletrônicas de varreduras é da composição Q-Na sinterizada em 1250 °C.

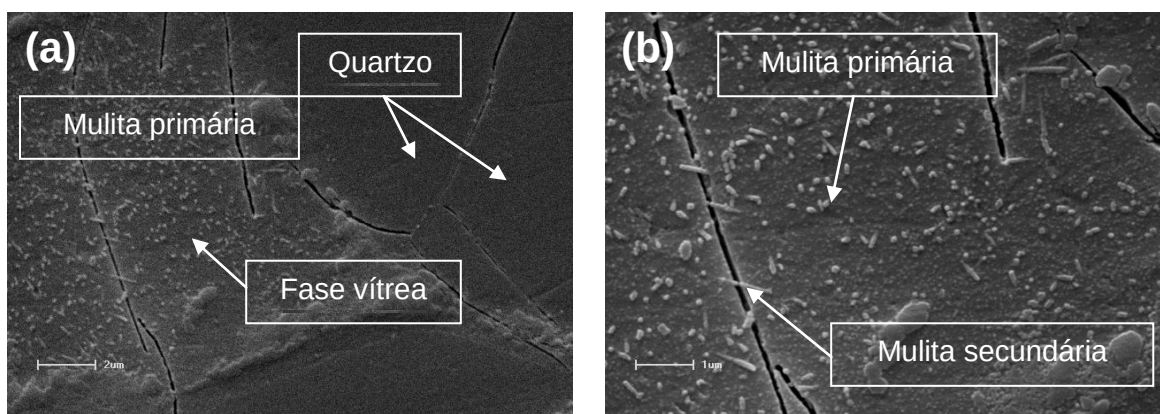


Figura 5.43 Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, de uma composição Q-Na. A escala de aumento é de 2 μm para figura (a) e 1 μm para figura (b).

Na micrografia é possível identificar a presença de cristais de mulitas primarias e mulitas secundárias. Na figura 5.35 é possível observar que os módulos de rupturas apresentados pelas composições Q-Na são os mais baixos dentre as

composições estudadas. Na figura 4.43 (a) é possível identificar a presença de cristais de quartzo e a presença da fase vítrea. O que diferencia a fase vítrea dos cristais de quartzo é a presença dos cristais de mulita na fase vítrea. Esses cristais são exclusivos da fase vítrea, sendo que em região muito rica em sílica não existe formação de mulita.

Na figura 5.44 as micrografias eletrônicas de varreduras são da composição Q-KNaTi sinterizada a 1250 °C.

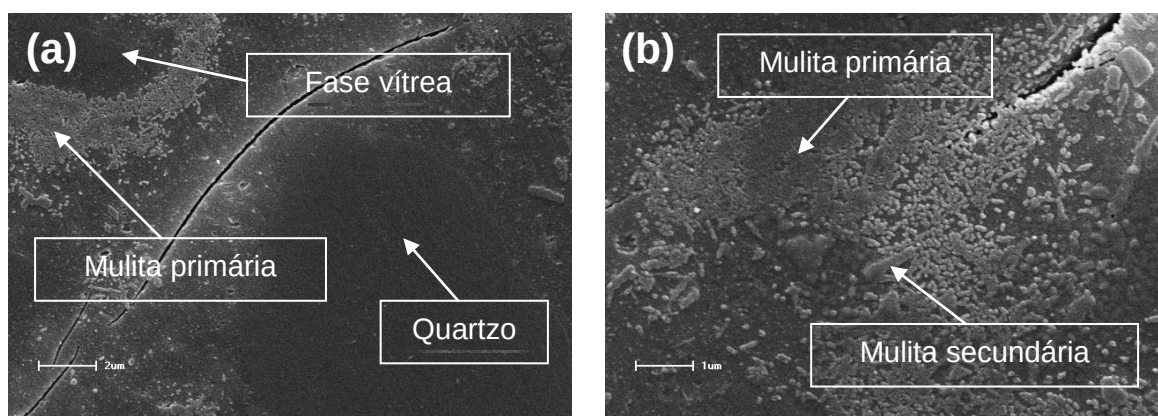


Figura 5.44 Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, de uma composição Q-KNaTi, contendo 2% de nitrato de potássio, 2% de carbonato de sódio e 2% de óxido de titânio. As micrografias possuem tamanho da escala de 2 μm para figura (a) e 1 μm para figura (b).

Na micrografia da composição Q-KNaTi foi identificado as seguintes fases presentes: fase vítrea, na qual é possível identificar a formação de cristais de mulita primária e alguns poucos cristais de mulita secundária e também existe a presença de cristais de quartzo. Nota-se com clareza a existência de microtrincas ao seu longo da intersecção entre o cristal de quartzo e a fase vítrea.

5.2.2.2 - Difractometria de raios X

Nos difratogramas das composições Q, Q-Ti, Q-Na, Q-K e Q-KNaTi foram identificadas apenas as fases cristalinas da mulita e do quartzo. A figura 5.44 mostra o difratograma da composição Q. As variações ocorridas nas intensidades das fases

crystalinas mulita e quartzo e na banda amorfa das composições Q, Q-Ti, Q-Na, Q-K e Q-KNaTi são mostradas na figura 5.46.

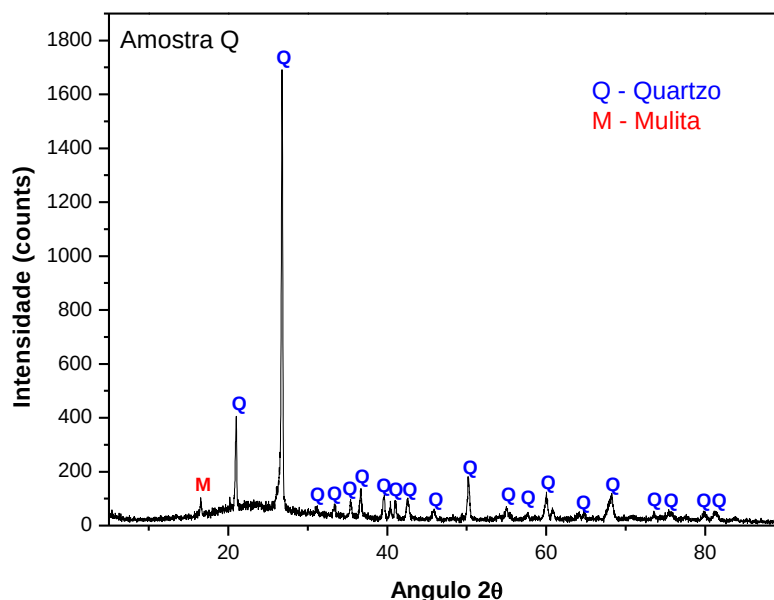


Figura 5.45 Espectro de difração de raios X para composição de porcelana silicosa contendo óxido de titânio (composição Q-Ti).

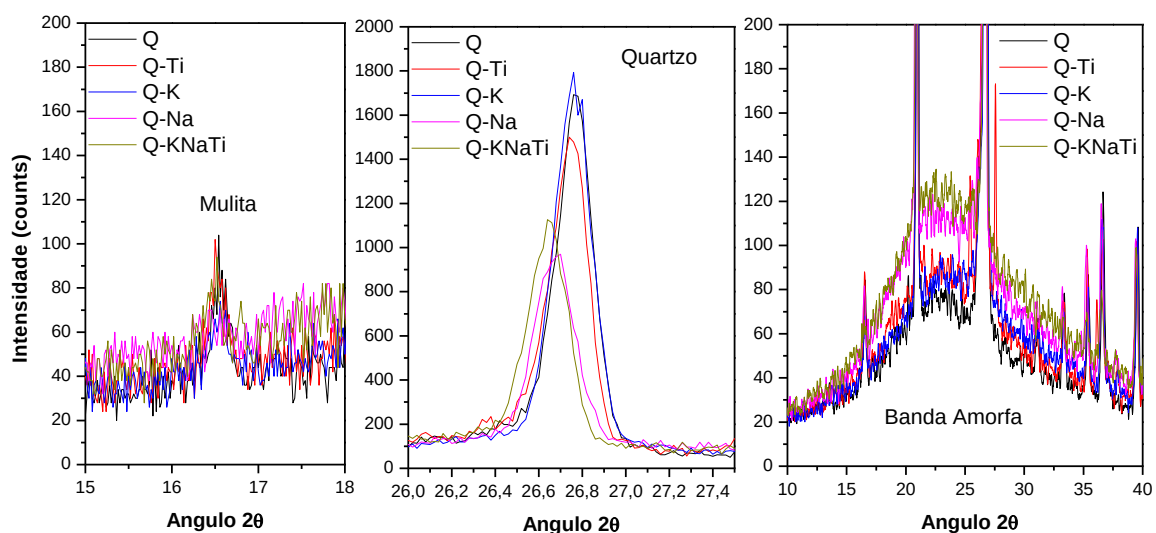


Figura 5.46 Espectro de difração de raios X mostrando as variações ocorridas nas intensidades das fases cristalinas mulita e quartzo, e na banda amorfa das composições Q, Q-Ti, Q-Na, Q-K e Q-KNaTi.

Na figura 5.46 observa-se que a fase mulita permanece praticamente inalterada com a introdução dos aditivos. A composição Q-K apresentou uma intensidade do pico de quartzo idêntica a observada para a composição Q.

A composição Q-Ti apresentou uma maior dissolução do quartzo que a composição Q, porém foi menor que a observada para as composições Q-Na e Q-KNaTi. Estas composições (Q-Na e Q-KNaTi) apresentaram também uma maior quantidade de fase amorfa, evidenciando que a presença de Na aumenta a dissolução do quartzo.

5.2.3- Porcelanas Alumino-Silicosas

As composições de porcelanas alumino-silicosas, são aquelas que possuem em suas composições as seguintes matérias-primas: argila, feldspato, caulim, alumina e quartzo. Na figura 5.47 são observados os resultados dos ensaios de flexão em três pontos em função da temperatura de sinterização realizados nos corpos de prova da composição base AQ e da composição AQ-Ti.

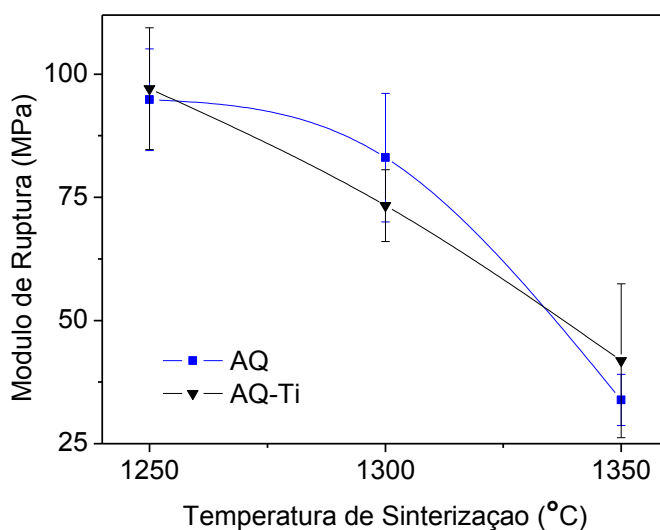


Figura 5.47 Comportamento e resultados da resistência mecânica obtidos nas composições AQ AQ-Ti.

Para a composição AQ, conforme figura 5.47, a resistência mecânica mais elevada é obtida nas composições sinterizadas em 1250 °C, sendo de 94,8 MPa. Com o aumento da temperatura de sinterização a resistência mecânica diminui drasticamente.

As composições AQ-Ti, apresentam o mesmo comportamento característico das composições AQ. Perdem drasticamente a resistência mecânica à medida que se eleva a temperatura de sinterização e apresentam o maior módulo de ruptura também em temperaturas de sinterização de 1250 °C.

A resistência mecânica mais elevada para ambas às composições é adquirida nas temperaturas de 1250 °C, ainda que exista uma leve diferença no módulo de ruptura dessas composições, a densidade aparente apresentada por ambas é a mesma, conforme figura 5.48.

A densidade e a porosidade aparente das composições AQ e AQ-Ti são apresentadas na figura 5.48 e 5.49, respectivamente.

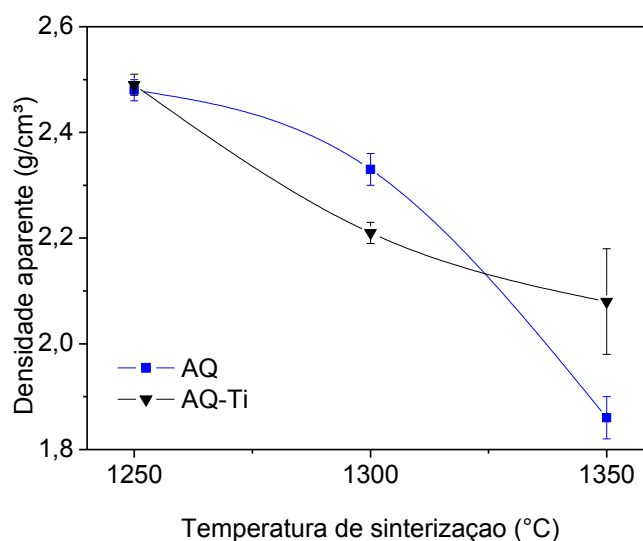


Figura 5.48 Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para composições AQ e AQ-Ti.

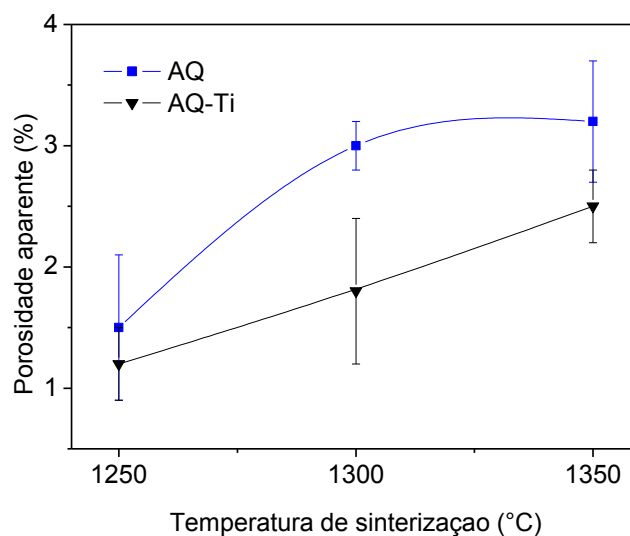


Figura 5.49 Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições AQ e composições AQ-Ti.

As composições AQ-K e AQ-Na foram sinterizadas nas temperaturas de 1200, 1250 e 1300 °C. Assim como nos experimentos anteriores a resistência mecânica das composições AQ-Na são as menores, conforme figura 5.50. Para essas composições o maior módulo de ruptura foi obtido nas composições sinterizadas em 1200 °C.

Para as composições AQ-K a resistência mecânica mais elevada é atingida nas composições sinterizadas em 1250 °C. Porém nessa mesma temperatura a composição AQ apresentam resistência mecânica mais elevadas, esse comportamento está representado na figura 5.50.

Como observado nas demais composições, também para estas composições, a densidade aparente e a porosidade aparente estão diretamente influenciando a resistência mecânica. Pois as composições sinterizadas em uma determinada temperatura de sinterização e que obtiveram a resistência mecânica mais elevada, foram as mesmas que apresentaram as maiores densidade aparentes na mesma temperatura de sinterização, conforme figura 5.51.

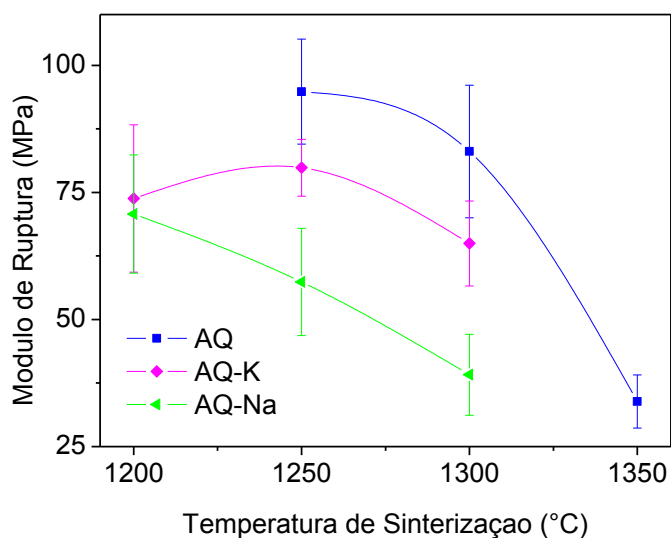


Figura 5.50 Resultado da resistência mecânica das composições AQ, AQ-K e AQ-Na.

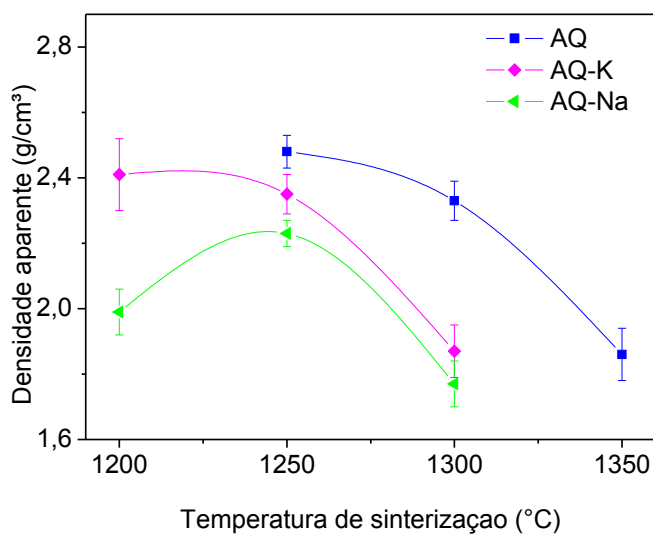


Figura 5.51 Densidade aparente das composições aluminosas silicosas, sem adição de aditivos (composições AQ), contendo nitrato de potássio (composições AQ-K) e carbonato de sódio (composições AQ-Na) em função da temperatura de sinterização.

As porosidades nos valores de máxima densidade ficaram abaixo de 2%. A porosidade pode ser observada na figura 5.52.

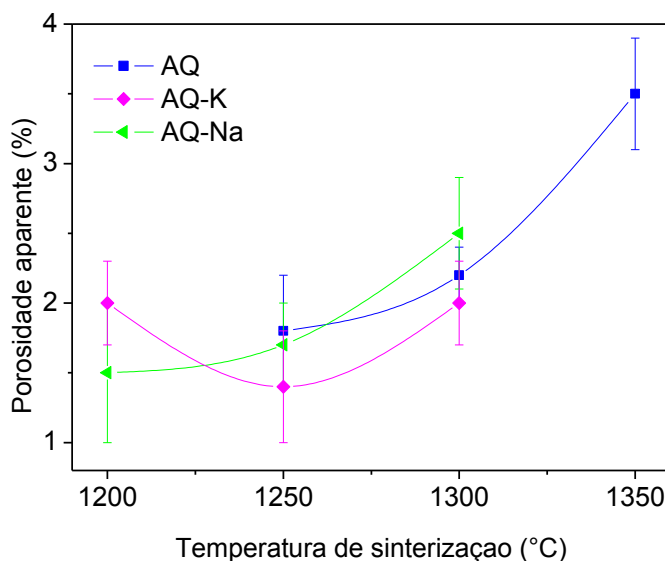


Figura 5.52 Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições puras (composições AQ), com adição de nitrato de potássio (composições AQ-K) e com adição de carbonato de sódio (composições AQ-Na).

O comportamento da resistência mecânica apresentado pelas composições AQ-KNaTi está representado na figura 5.53. A resistência mecânica dessas composições diminuem com o aumento da temperatura de sinterização, esse efeito é causado pela presença do Na que causa a diminuição da viscosidade do líquido formador da fase vítrea. Quanto mais se aumenta a temperatura de sinterização, esse líquido torna-se menos viscoso. Com a perda da viscosidade os poros existentes, esses que apresentam gás em seu interior crescem de tamanho. O crescimento desses poros tem por características se apresentarem em formato de esferas, porém muitas vezes de diâmetros elevados, prejudicando a resistência mecânica do produto sinterizado.

Outra característica referente a composição AQ-KNaTi, é que essa apresenta um comportamento muito parecido com as composições AQ-Ti, figura 5.48, mostrando que a presença do “Ti” consegue superar o efeito deletério do “Na” na propriedade mecânica para estas composições do grupo AQ.

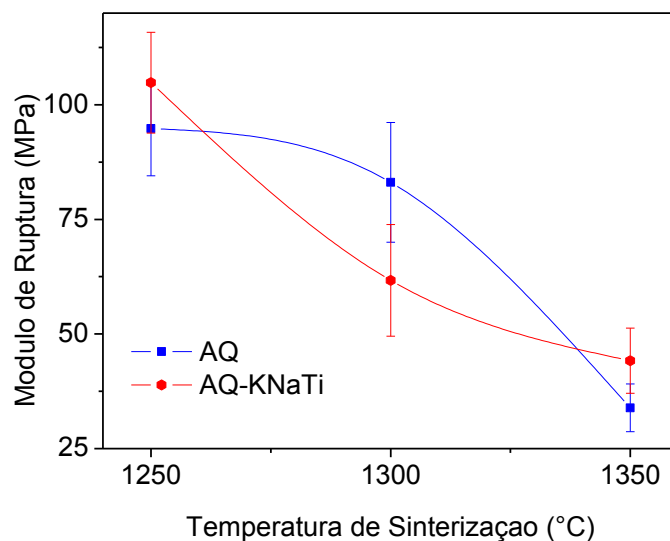


Figura 5.53 Resultados da resistência mecânica em função da temperatura de sinterização obtida nas composições AQ e AQ-KNaTi.

O módulo de ruptura da composição AQ-KNaTi é superior a da composição AQ para a temperatura de 1250 °C, mesmo tendo uma menor densidade aparente nesta temperatura, conforme figura 5.54.

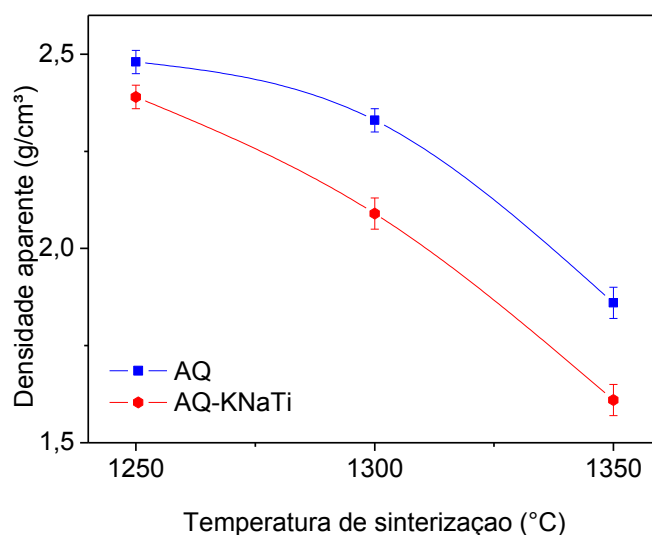


Figura 5.54 Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições AQ e as contendo nitrato de potássio, carbonato de sódio e óxido de titânio simultaneamente (composições AQ-KNaTi).

Este efeito foi causado provavelmente pela menor porosidade (figura 5.55) encontrada para a composição AQ-KNaTi que para a AQ, nesta temperatura de sinterização.

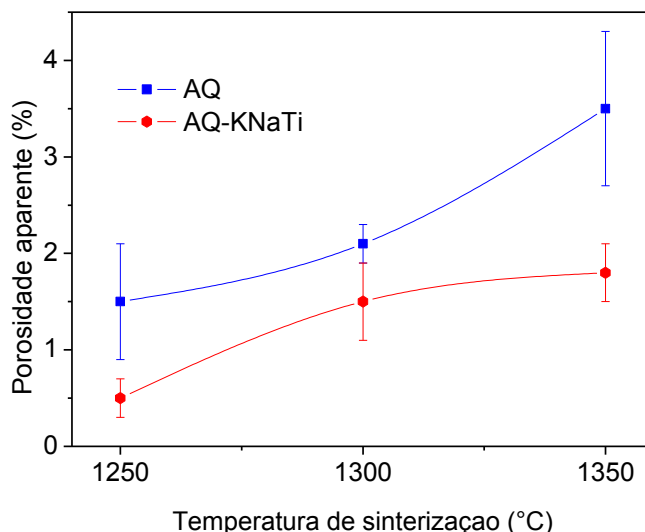


Figura 5.55 Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições AQ e composições contendo nitrato de potássio, carbonato de sódio e óxido de titânio simultaneamente (composições AQ-KNaTi).

Com base na figura 5.56 é possível visualizar o comportamento apresentado pelas composições aluminosas silicosas, principalmente dando grande enfoque ao comportamento apresentado pelas composições AQ-KNaTi. Essas composições assumem comportamento e valores da resistência mecânica que se aproxima muito da composição AQ-Ti.

As temperaturas de queima utilizadas, e o valor médio do módulo de ruptura atingido por cada grupo de composições estão apresentados na tabela 5.13.

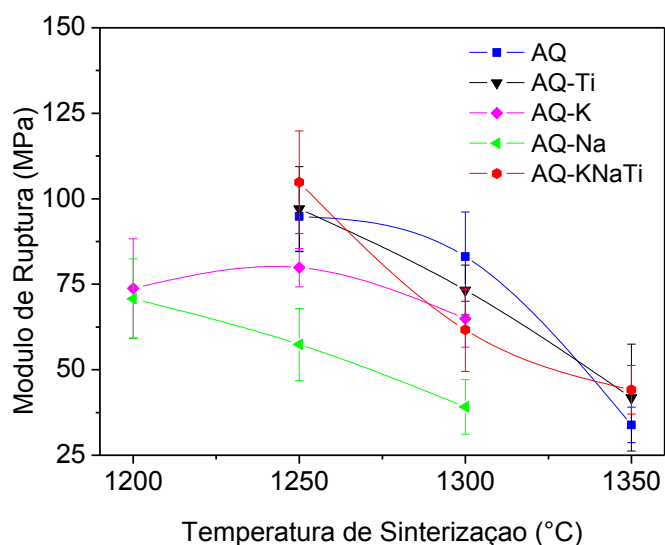


Figura 5.56 Resultados da resistência mecânica em função da temperatura de sinterização das composições de porcelanas aluminosas silicosas, apresentando o comportamento das composições contendo aditivos e da composição sem adição de aditivos.

Tabela 5.13 Valores referentes ao módulo de ruptura atingido para cada grupo de composições em função de temperatura de sinterização utilizada.

Composição de alumina + quartzo +	Módulo de ruptura em função da temperatura de sinterização (MPa)			
	1200°C	1250°C	1300°C	1350°C
Alumina + quartzo (sem adição de aditivos) (AQ)	-	95	84	34
Óxido de titânio (AQ-Ti)	-	97	73	42
Nitrato de potássio (AQ-K)	74	80	65	-
Carbonato de sódio (AQ-Na)	70,5	57	39	-
Nitrato de potássio + carbonato de sódio + óxido de titânio (AQ-KNaTi)	-	105	61,5	44

O resultado da absorção de água em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas aluminosas são mostrados na figura 5.57. As temperaturas de sinterização na qual a quantidade de absorção de água é a mais baixa são mostradas na tabela 5.14. Pode-se verificar que todas as

composições possuem valores menores que 0,8% de absorção de água para estas temperaturas.

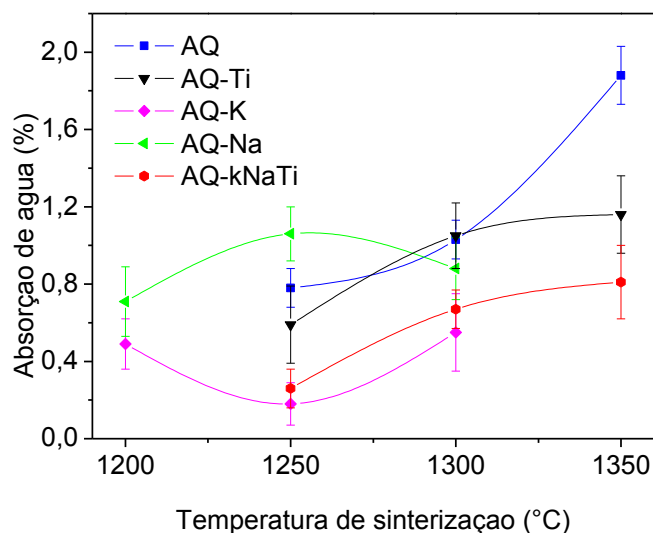


Figura 5.57 Absorção de água em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas aluminosas silicosas.

Tabela 5.14 Porcentagem mínima de absorção de água encontrada para as composições de porcelanas aluminosas em função das temperaturas de sinterização.

Composição	AQ	AQ-Ti	AQ-K	AQ-Na	AQ-KNaTi
Absorção de água (%)	0,8	0,6	0,2	0,7	0,3
Temperatura de sinterização (°C)	1250	1250	1250	1200	1250

O resultado da retração linear em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas aluminosas são mostrados na figura 5.58. As temperaturas de sinterização na qual a retração linear foi máxima são mostradas na tabela 5.15. Para estas temperaturas os valores de retração ficaram entre 7,4 e 9,3 %.

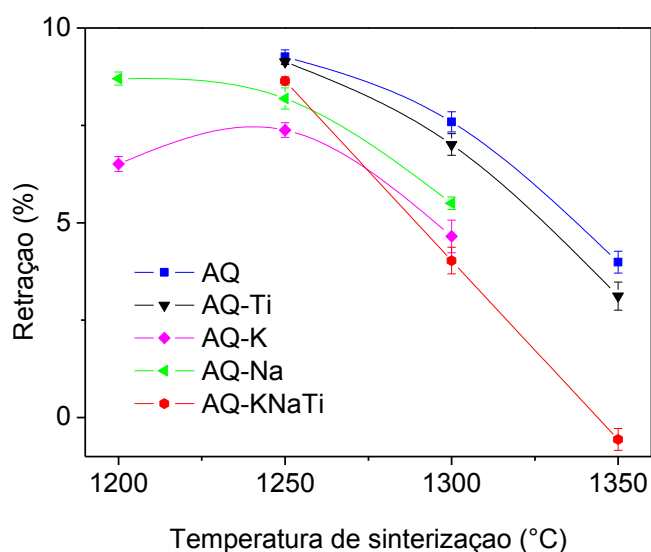


Figura 5.58 Retração linear em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas aluminosas silicosas.

Tabela 5.15 Porcentagem máxima de retração linear encontrada para as composições de porcelanas aluminosas silicosas em função das temperaturas de sinterização.

Composição	AQ	AQ-Ti	AQ-K	AQ-Na	AQ-KNaTi
Retração linear (%)	9,3	9,1	7,4	8,7	9,0
Temperatura de sinterização (°C)	1250	1250	1250	1200	1250

A densidade aparente das porcelanas estão apresentadas na figura 5.59. Os maiores valores de densidade aparente e suas respectivas temperaturas de sinterização são mostrados na tabela 5.16. Um fato importante destes valores ocorre para a composição AQ-K, a qual mostrou um valor de densidade superior a encontrada para as demais composições e em uma temperatura de 1200 °C.

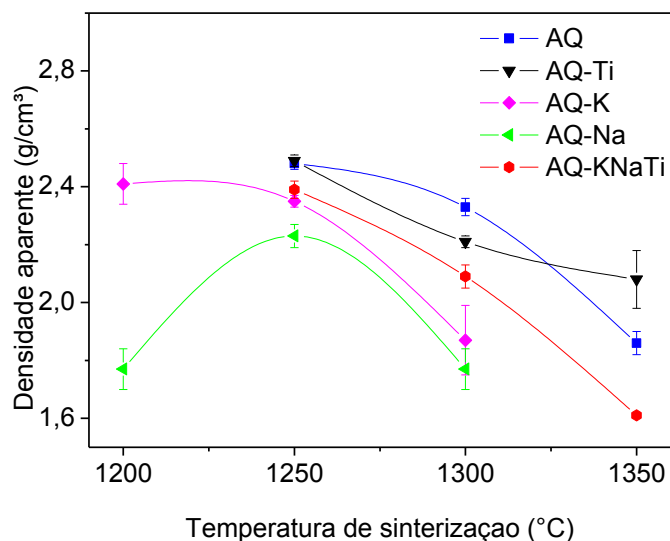


Figura 5.59 Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições de porcelanas aluminosas silicosas.

Tabela 5.16 Valores da máxima densidade encontrada para as composições de porcelanas aluminosas silicosas e as respectivas temperaturas de sinterização.

Composição	AQ	AQ-Ti	AQ-K	AQ-Na	AQ-KNaTi
Densidade (g/cm³)	2,5	2,5	2,4	2,2	2,4
Temperatura de sinterização (°C)	1250	1250	1200	1250	1250

5.2.3.1 - Microscopia eletrônica de varredura das composições alumínio silicosas.

Na figura 5.60 é possível analisar a porosidade superficial das composições aluminosas silicosas. Em cada micrografia está também especificado a temperatura de sinterização que cada composição foi submetida e que posteriormente apresentou a maior densidade aparente.

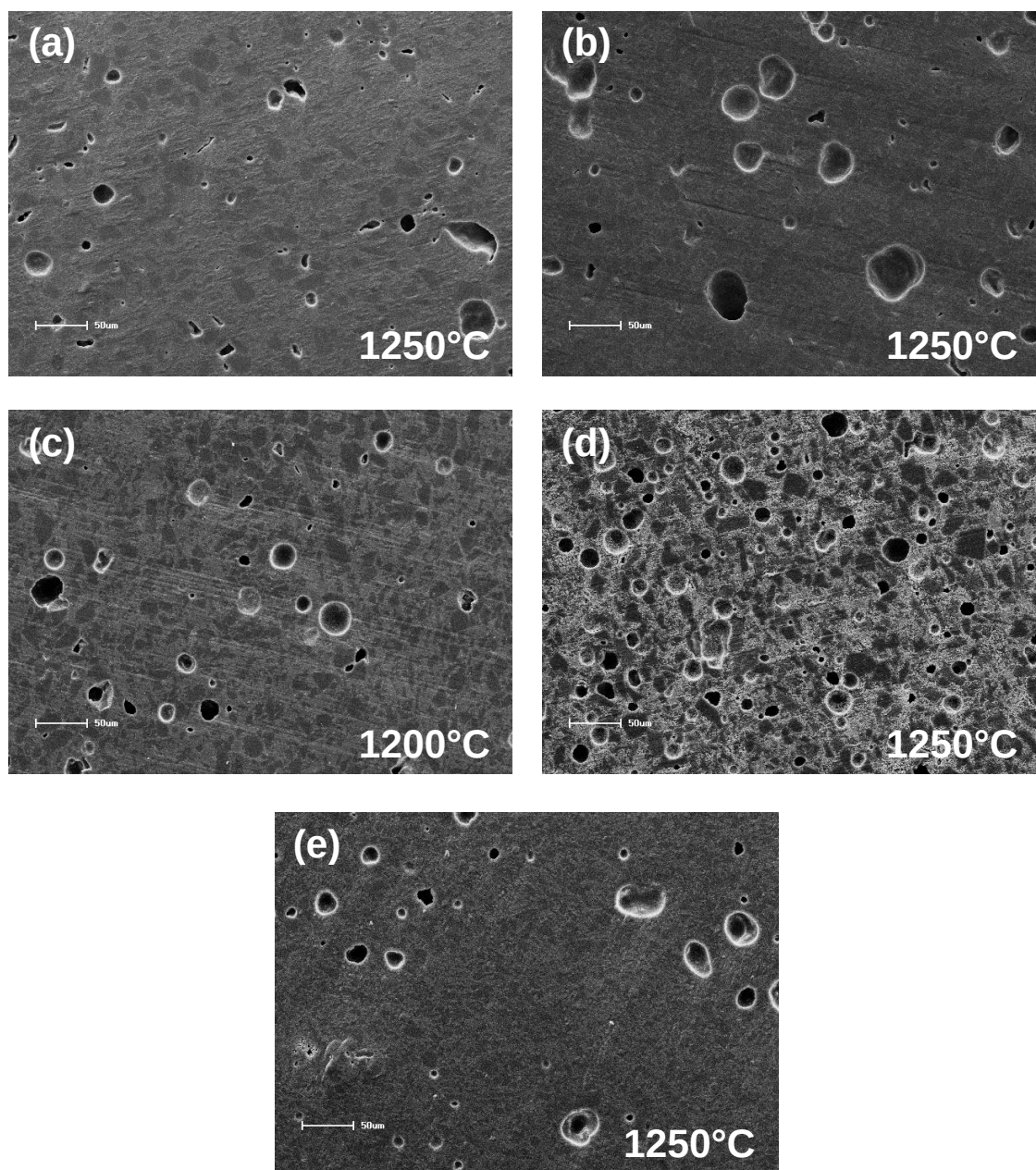


Figura 5.60 Comparativo entre as micrografias de porcelanas aluminosas silicosas, comparando a porosidade existente entre elas: a) AQ, b) AQ-Ti, c) AQ-K, d) AQ-Na, e) AQ-KNaTi. As micrografias possuem tamanho da escala de 50 μm .

Pode-se observar que em todas as composições do grupo AQ os poros possuem formato arredondado, o que mostra que estas temperaturas foram suficientes para eliminar a porosidade deixada pelo empacotamento das matérias primas. Esta porosidade observada é aquela formada pelo aprisionamento dos gases.

Em seguida serão identificadas as principais fases formadas durante a sinterização das composições de porcelanas aluminosas silicosas. A figura 5.61 é referente à composição sem adição de aditivos, sinterizada em temperaturas de 1250 °C.

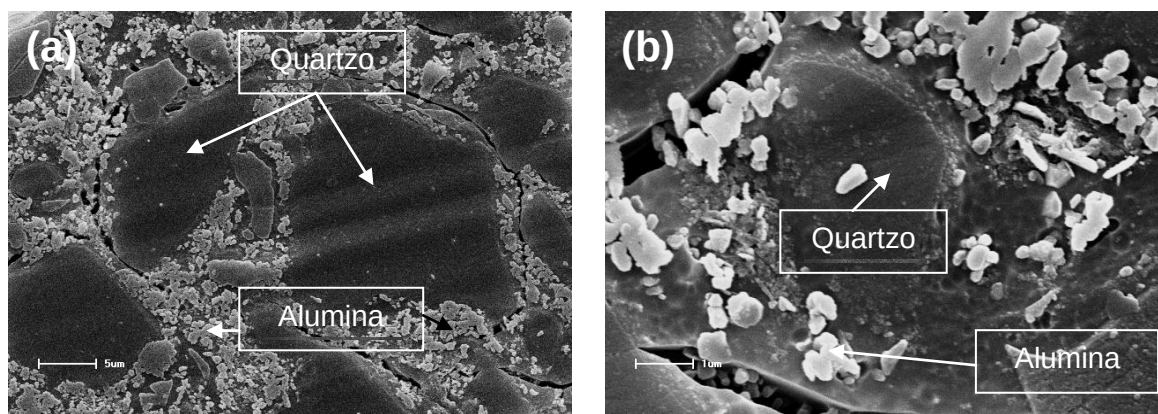


Figura 5.61 Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, da composição AQ sinterizada em temperaturas de 1250 °C. As micrografias estão em escala de aumento de 5 µm para figura (a) e 1 µm para figura (b).

Na figura 5.62 as micrografias eletrônicas de varreduras é da composição AQ-Ti sinterizada em temperatura de 1250°C.

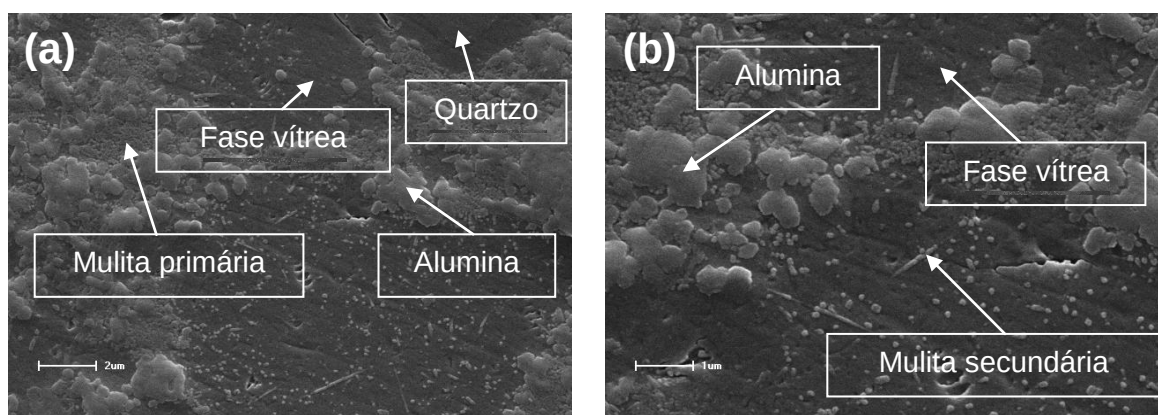


Figura 5.62 Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, da composição AQ-Ti, sinterizada em temperaturas de 1250 °C. As micrografias possuem escala de aumento de 2 µm para figura (a) e 1 µm para figura (b).

Na figura 5.61 a micrografia da composição AQ é possível identificar claramente a presença de cristais de quartzo e de alumina. Os cristais de quartzo estão espalhados na microestrutura de maneira que ficam envolvidos pelos cristais de alumina. Os cristais de quartzo na maioria das vezes apresentam trincamento da matriz ao seu redor.

Na composição AQ-Ti referente a figura 5.62, é possível identificar a presença de cristais de mulita primária quanto de mulita secundária.

Na figura 5.63 as micrografias eletrônicas de varreduras é da composição AQ-K sinterizada em temperatura de 1200 °C.

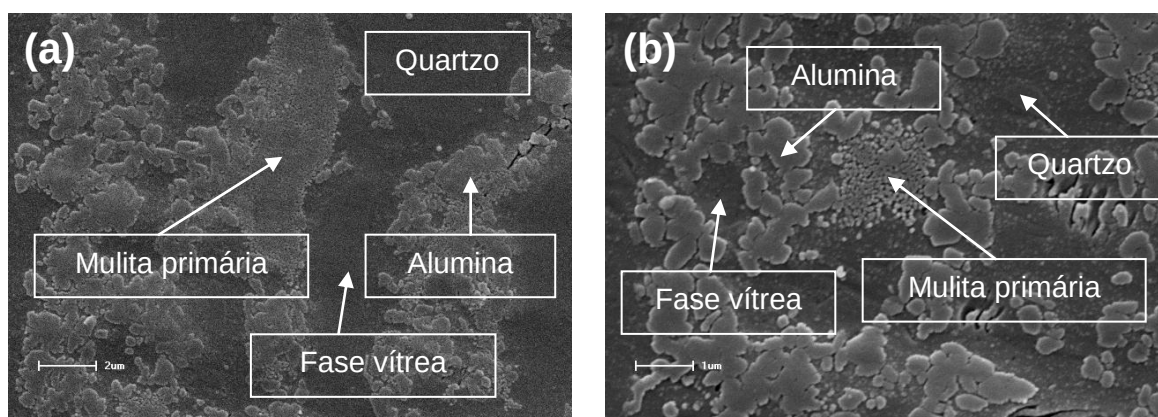


Figura 5.63 Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, da composição AQ-K, sinterizada em temperaturas de 1200 °C. As micrografias possuem escala de aumento de 2 μm para figura (a) e 1 μm para figura (b).

Na composição AQ-K, figura 5.63 é possível identificar nas micrografias, a presença de mulita primária, cristais de alumina e de quartzo envolvidos pela fase vítrea, mas não foi identificada a presença de mulita secundária

Na figura 5.64 as micrografias eletrônicas de varreduras é da composição AQ-Na sinterizada em temperatura de 1250 °C.

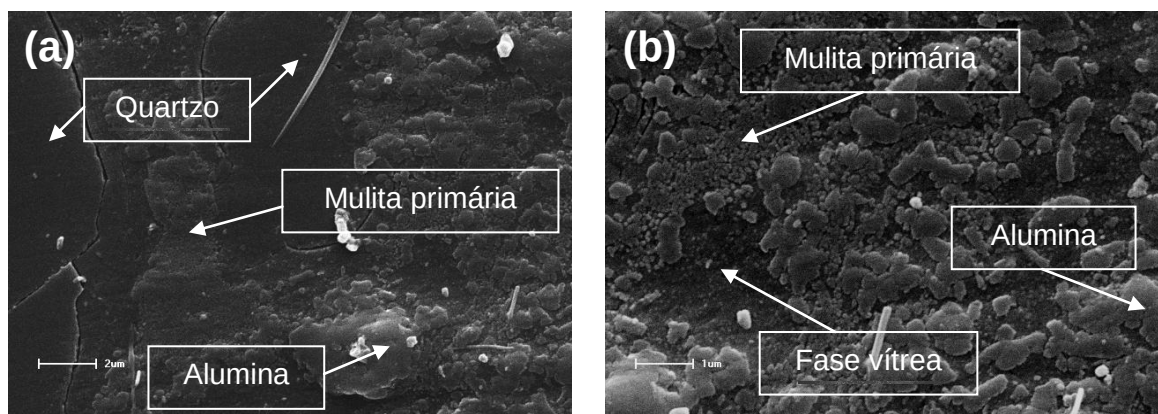


Figura 5.64 Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, da composição AQ-Na, sinterizada em temperaturas de 1250°C. As micrografias possuem escala de aumento de 2 μm para figura (a) e 1 μm para figura (b).

Na composição AQ-Na é possível identificar a partir das micrografias a presença de cristais de mulita primária (figura 5.64b), e na figura 5.64a, é possível identificar a presença de cristais de quartzo, os quais apresentam por característica as microtrincas ao redor do cristal.

Na figura 5.65 as micrografias eletrônicas de varreduras são referentes da composição AQ-KNaTi, essa composição foi sinterizada em temperatura de 1250 °C.

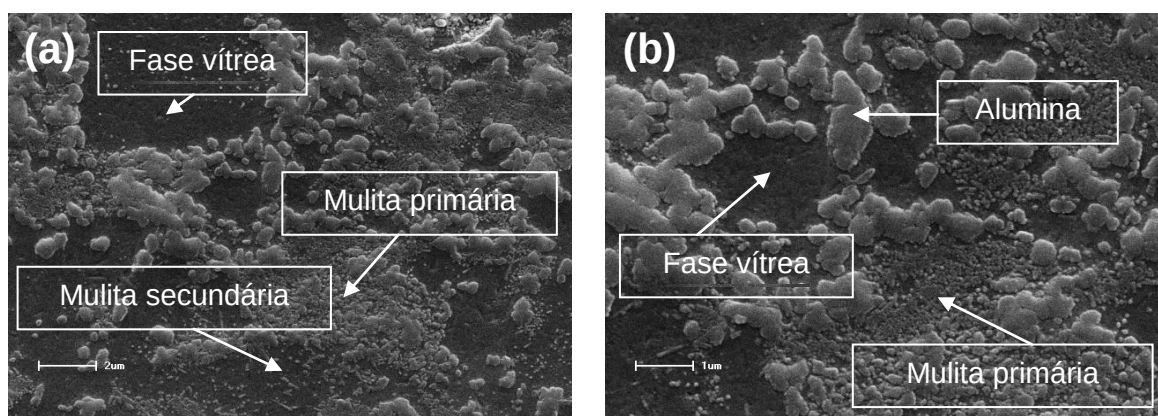


Figura 5.65 Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, da composição AQ-KNaTi, sinterizada em temperaturas de 1250 °C. As micrografias possuem escala de aumento de 2 μm para figura (a) e 1 μm para figura (b).

Na composição AQ-KNaTi, existe a formação de cristais de mulita primária e mulita secundária. A mulita secundária é identificado apenas alguns cristais, já a mulita primária pode ser encontrada de maneira mais abundante. Também não é possível visualizar nenhum cristal de quartzo nas micrografias.

Outro fato importante é que com a presença de pequena quantidade de cristais de quartzo espalhados pela microestrutura da composição, e como o tamanho destes cristais é pequeno, não existe as microtrincas que se formam ao redor do cristal de quartzo. Sem essas trincas a resistência mecânica da composição aumenta, fazendo com que essas composições tenham a resistência mecânica mais elevada entre as porcelanas aluminosas silicosas, conforme figura 5.56.

5.2.3.2 - Difratometria de raios X

Nos difratogramas das composições AQ, AQ-Ti, e AQ-KNaTi foram identificadas as fases cristalinas da alumina, do quartzo e da mulita. A figura 5.66 mostra o difratograma da composição AQ com as suas respectivas fases.

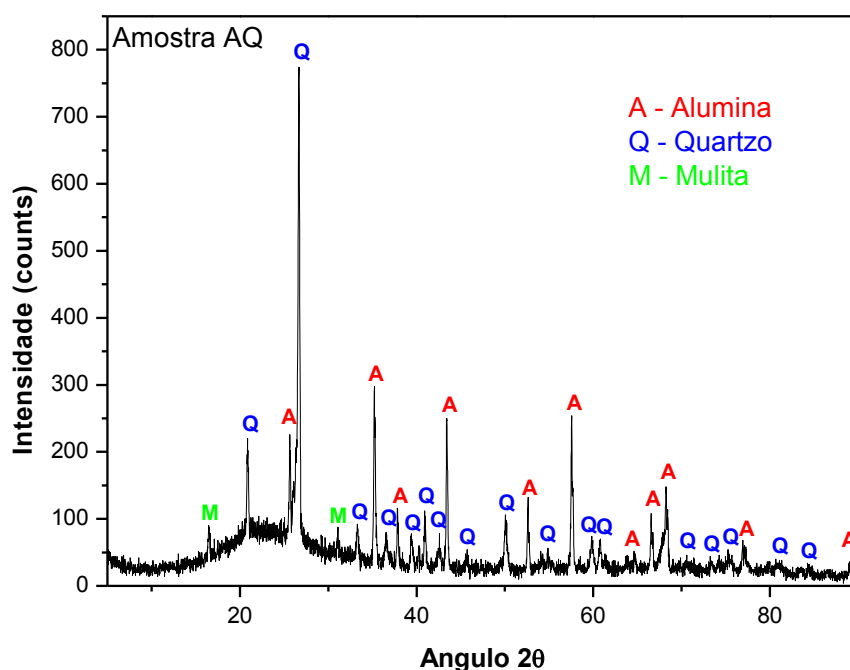


Figura 5.66 Espectro de difração de raios X para composição AQ.

Nas composições AQ-K e AQ-Na não foram identificadas a fase mulita. As variações ocorridas nas intensidades das fases cristalinas da alumina, do quartzo, da mulita e na banda amorfa das composições AQ, AQ-Ti, AQ-Na, AQ-K e AQ-KNaTi são mostradas na figura 5.67.

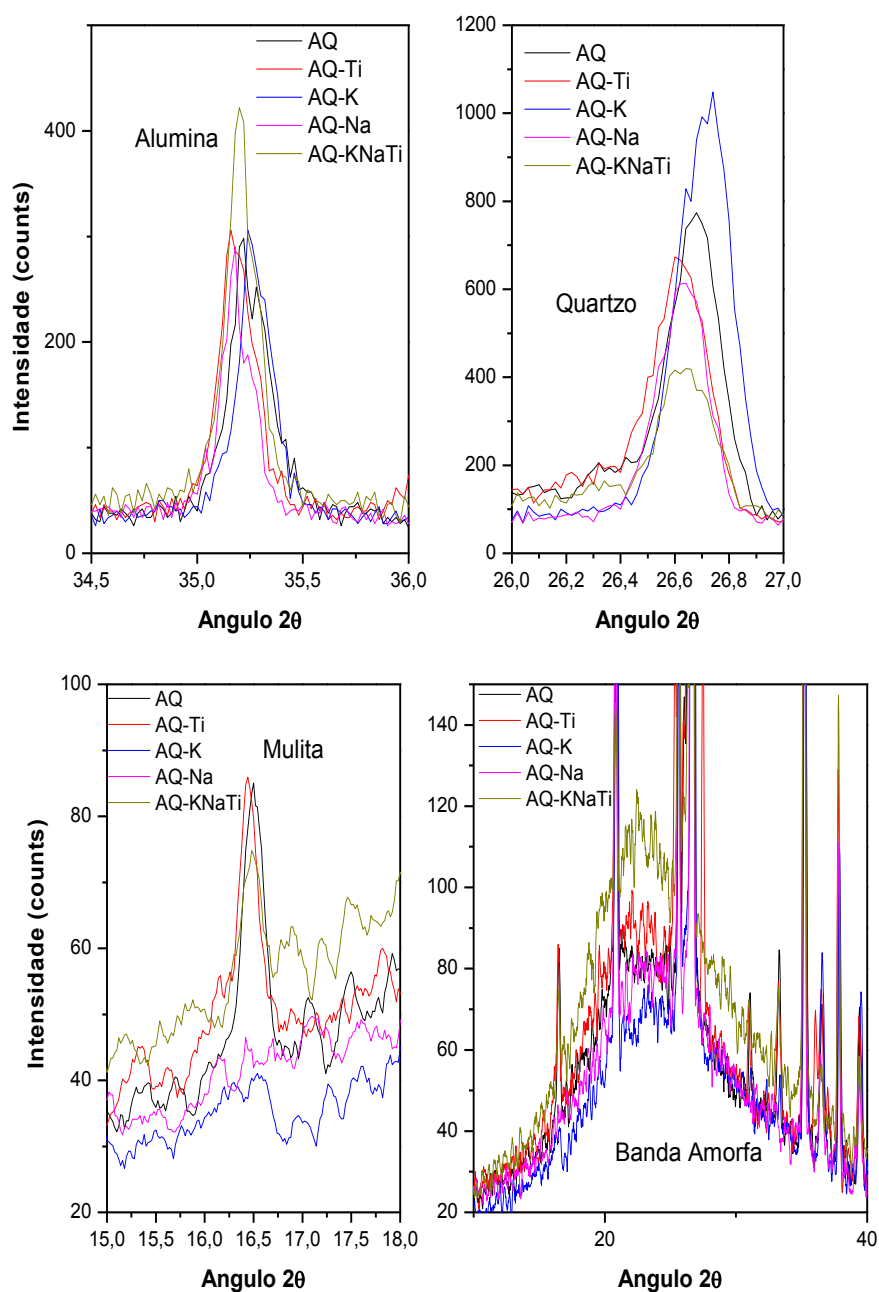


Figura 5.67 Espectro de difração de raios X mostrando as variações ocorridas nas intensidades das fases cristalinas alumina, quartzo e mulita, e na banda amorfa das composições AQ, AQ-Ti, AQ-Na, AQ-K e AQ-KNaTi.

Pode-se observar que a composição AQ-KNaTi apresentou a menor dissolução da fase alumina, a maior dissolução da fase quartzo e conseqüentemente a maior quantidade de fase amorfa. A composição AQ-K apresentou a menor dissolução da fase quartzo e a menor quantidade de fase amorfa. As composições AQ-K e AQ-Na não apresentaram picos de mulita, mostrando a dissolução da fase de mulita primária e a não formação de mulita secundária.

5.3 – Discussão Geral

A substituição da alumina pela sílica nas composições estudadas diminui significativamente o módulo de ruptura da porcelana e para as composições compostas pela mistura de ambas, o módulo de ruptura tem um valor intermediário. A adição dos aditivos geradores de óxidos causa maiores efeitos nas porcelanas aluminosas, diminuindo drasticamente o módulo de ruptura dessas composições. Nas porcelanas silicosas esses óxidos influenciam de maneira menos agressiva, com isso o módulo de ruptura não apresenta redução tão intensa quanto das composições aluminosas.

O óxido de titânio é o agente que causa a menor redução do módulo de ruptura dentre os aditivos utilizados, independente da composição da massa cerâmica. O carbonato de sódio é o aditivo que causa a maior redução no módulo de ruptura entre todos os dopantes utilizados, independente da composição da massa cerâmica. Os demais aditivos causam efeitos danosos intermediários no módulo de ruptura para as porcelanas dopadas com esses aditivos.

A porosidade existente nas porcelanas estudadas influencia nos valores do módulo de ruptura, no entanto as composições composta de alumina apresentam a menor porosidade, e as composições nas quais as massas cerâmicas contem adição de sílica, a porosidade é maior, conforme figuras 5.16 composições aluminosas e 5.38 composições silicosas. As composições contendo alumina e sílica a quantidade de poros é intermediária. A quantidade e formato dos poros são influneicadas pela adição de dopantes.

6 – CONCLUSÃO

A partir da análise e discussão dos resultados deste trabalho foi possível chegar às seguintes conclusões:

- Nas composições das porcelanas aluminosas, silicosas e alumino-silicosas a adição de dopantes contendo Ti, K e Na atuaram principalmente na formação da fase líquida durante a sinterização. De uma maneira geral estes dopantes se incorporaram na fase líquida diminuindo a viscosidade desta fase, o que pode ser comprovado pelo abaixamento das temperaturas de sinterização da maioria das composições estudadas. Este efeito é maior nas composições aluminosas, pois os dopantes aumentam quantidade de fase líquida formada. Como os óxidos de sódio e potássio atuam como óxidos modificadores de rede na composição de vidros, e como o óxido de titânio atua como óxido intermediário na composição de vidros, a presença dos dopantes na fase líquida já era esperada. Um outro aspecto que comprova a incorporação destes elementos na fase vítrea, a qual é formada pelo resfriamento da fase líquida, é a ausência de fases cristalinas formadas a partir dos dopantes após sinterização.

- Um outro efeito que comprova a atuação dos dopantes na fase líquida é a forma e quantidade de mulita formada, principalmente da mulita secundária e as dissoluções da fase quartzo.

- A presença do óxido de titânio promoveu uma maior formação de mulita em todas as composições.

- A presença de nitrato de potássio promoveu a menor dissolução do quartzo em todas as composições.

- A presença de carbonato de sódio promoveu a maior diminuição nas viscosidades das fases líquidas, o que pode ser comprovado pela diminuição nas temperaturas de sinterização das composições contendo estes dopantes.

- Os máximos valores de resistência mecânica encontrado para as porcelanas diminuíram com a adição dos dopantes utilizados. O maior efeito foi encontrado para as composições aluminosas e o menor foi para as composições silicosas. Embora a porosidade tenha um efeito muito grande no comportamento mecânico das porcelanas, a partir dos resultados obtidos pode-se afirmar que a presença dos dopantes utilizados fez a fase vítrea diminuir sua resistência mecânica, reduzindo a

resistência das porcelanas. Este efeito pode ser comprovado, pois mesmo nas composições onde as densidades foram as mesmas, houve uma redução nos valores das resistências mecânicas das composições com dopantes, quando comparadas com as sem dopantes.

- As maiores diminuições na resistência mecânica estão associadas a presença de carbonato de sódio e as menores estão associadas a presença de óxido de titânio.

- Composições silicosas apresentam elevada porosidade, em relação às demais composições estudadas. Sendo que a maior quantidade de poros é encontrada na composição dopada com óxido de titânio, no entanto os poros são de tamanhos pequenos quando comparado com os poros das demais composições contendo aditivos.

- A retração linear tem menor efeito nas composições silicosas, sendo essa influenciada pela porosidade existente nas amostras. Da mesma maneira a quantidade de água absorvida por uma amostra é resultados da quantidade de poros contida na mesma.

7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar os efeitos destes dopantes na Tenacidade a Fratura das composições estudadas.
- Estudar os efeitos da incorporação de outros dopantes que atuem como modificadores de rede em vidros, nas composições de porcelanas aluminosas e silicosas.
- Estudar por meio de microanálise EDS e Difração de raios X, como estes dopantes estão distribuídos na fase vítrea, e também, se os dopantes foram incorporados na forma de solução sólida nas fases cristalinas.
- Elaborar massas de porcelanas aluminosas e silicosas, utilizando as mesmas composições base, porém utilizando matérias primas com menores quantidades de Na_2O , TiO_2 e K_2O , para verificar se ocorre um aumento da resistência mecânica.

8 – REFERÊNCIAS

- [1] CHIANG, Y. M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D., *Physical Ceramics*, J. Wiley, p. 343 – 345, 1997.
- [2] SÁNCHEZ, E., Considerações técnicas sobre produtos de revestimento porcelânico e seus processos de manufatura. Parte I. **Cerâmica Industrial**, Março/Abril, p. 7-16, 2003.
- [3] WILHELM, E., *Silicate Science – Silicate Structure*, v.1, p. 1-216, Academic Press, New York, 1964.
- [4] CALLISTER JR., W. D., *Materials Science and Engineering An Introduction* – J. Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1991.
- [5] NORTON, F. H., *Introdução a tecnologia cerâmica*. Editora Edgard Blucher Ltda – São Paulo.
- [6] CARTY, W. M., Porcelain – Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 81, n. 1, p. 3 – 20, 1998.
- [7] CUBBON, R. C. P., preparation of Whitewares Bodies Supplement to Interceram v. 4-6, p. 1-12, 1994 e v. 1-3, p. 13-22, 1995.
- [8] GERMAN, R. M., *Sintering Theory and Practice*, J. Wiley, p. 225-312, 1996.
- [9] LEE, W. E.; RAINFORTH, W. M., *Ceramic Microstructure – Property control by processing*, Chapman & Hall, London, UK, 1994.
- [10] ISMAILOV, A. K., Thermodynamic analysis of the formation of mullite from kaolinite, *Glass and Ceramics*, v. 38, n. 7-8, p. 363-364, 1981.
- [11] VILLEGAS – PALACIO, S. e DINGER, D. R., PSD Effects on firing Properties of Porcelain, I. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v.75, n.7, p. 71-76, 1996.
- [12] VILLEGAS – PALACIO, S. e DINGER, D. R., PSD Effects on firing Properties of Porcelain, I. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v.75, n.9, p. 79-84, 1996.
- [13] IQBAL, Y.; LEE, W. E., Microstructural evolution in triaxial porcelain, **J. Am. Ceram. Soc.** V.83, n.12, p. 3121-3127, 2000.

- [14] IQBAL, Y.; LEE, W. E.; Fired Porcelain Microstructure Revised, J. Am. Ceram. Soc., v.82, n. 12, p. 3584-3590, 2000.
- [15] GOULART, E. P.; JORDÃO, M. A. P.; SOUZA, D. D.D. E KIYOHARA, P. K., Correlação entre o Comportamento mecânico e a Microestrutura de Porcelanas com Teores Crescentes de Alumina, *Cerâmica*, v. 36, n. 242, março/abril, 1990.
- [16] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K. e UHLMANN, D. R., Introduction to ceramics, j. Wiley & Sons, New York, 1976.
- [17] BRAGANÇA, S. R., BERGMANN, C. P., Aspectos teóricos e práticos sobre a resistência mecânica de porcelanas. **Cerâmica** 50 p. 145-155, 2004.
- [18] ASTM C242 vol. 15.02. 1996.
- [19] Enciclopédia Barsa v. 4, p. 193-198.
- [20] NORTON, F. H., Cerámica Fina – Tecnología y Aplicaciones, 3ª edição, p. 384 – 404, Ediciones Omega S. A., Barcelona, 1988.
- [21] HENKES, V. E.; ONODA, G. Y., CARTY, W. M., Science of Whitewares, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1996.
- [22] LIEBERMANN, J., Avoiding Quartz in Alumina Porcelain for High – Voltage Insulators, Part I, **Am Ceram. Soc. Bull**, v. 80, n.7, p. 37 – 49.
- [23] MOTTA, J.F.M., CABRAL, M., TANNO, L.C., Panorama das matérias-primas utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos: Desafios ao setor produtivo. **Cerâmica Industrial**, Julho/ Dezembro, p. 30-38, 1998.
- [24] MOTTA, J.F.M., CABRAL, M., TANNO, L.C., ZANARDO, A., As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional. **Cerâmica Industrial**, Janeiro/Fevereiro, p. 33-40, 2002.
- [25] BORBA, C.D.G., NETO, C.B.R., OLIVEIRA, A.P.N., ECHUDE, E.C.F., ALARCÓN, O.E., Estudo de matérias-primas fundentes. **Cerâmica Industrial**, Março/Abril, p. 34-39, 1996.
- [26] SANTOS, P.S., **Ciencia e Tecnología de Argilas**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1992. 2 ed, v.I, p. 468-471.

- [27] SANCHEZ, E., ORTZ, M.J., GARCÍA-TEN, J., CANTAVELLA, V. Efeito da composição das matérias-primas empregadas na fabricação de grês porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final. **Cerâmica Industrial**, Setembro/Outubro, p. 15-22, 2001.
- [28] SÁNCHEZ, E., Considerações técnicas sobre produtos de revestimento porcelânico e seus processos de manufatura. Parte II. **Cerâmica Industrial**, Maio/Junho, p. 17-26, 2003.
- [29] RIELLA, H.G., FRANJNDLICH, E.U.C., DURAZZO, M. Caracterização e utilização de fundentes em massas cerâmicas. **Cerâmica Industrial**, Maio/Junho, p. 33-36, 2002.
- [30] BARBA, A., BELTRÁN, V., FELIÚ, C., GARELA, J., GINEZ, F., SÁNCHEZ, E. SANZ, V. **Matérias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas**. Castellón: Instituto de Tecnologia Cerâmica, 1997. p.112-191.
- [31] RIELLA, H.G., FRANJNDLICH, E.U.C., DURAZZO, M. Caracterização e utilização de fundentes em massas cerâmicas. **Cerâmica Industrial**, Maio/Junho, p. 33-36, 2002.
- [32] CHATEERJEE, A., CHITWADGI, S., KULKARNI, M., KAVIRAJ, A.K. Efeito da razão entre feldspatos sódico e potássico no desenvolvimento de fases e microestrutura de porcelanatos queimados. **Cerâmica Industrial**, Setembro/Outubro, p. 23-26, 2001.
- [33] GERMAN, R. M., Liquid Phase sintering. New York, Plenum Press, 1985.
- [34] CHIAVERINI, V., **Metalurgia do pó**, Técnicas e Produtos, 4ª edição – São Paulo, 2001.
- [35] GERMAN, R., “Sintering: Theory and Practice”, John Wiley & Sons, 1996.
- [36] GOMES, U. U.; Tecnologia dos Pós Fundamentos e Aplicações. Ed. UFRN, 1993.
- [37] SAW, T. M., Liquid redistribution during Liquid – Phase Sintering, J. Am. Ceram. Soc., v. 69, n. 1, p. 27 – 34, 1986.

- [38] BUCHANAN, R. C., Ceramic Materials for Eletronics – Processing, Properties, and Applications, Marcel Deckker, New York, 1986.
- [39] VICENZINI, P., Fundamental of Ceramic Engineering, Elsevier Applied Science Ltd., New York, p. 27 – 50, 1991.
- [40] SMITH, W. F., Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais, McGraw-Hill de Portugal, Portugal, 1998.
- [41] MACKENZIE, K. J. D.; BRONW, I. W. M.; MEINHOLD, R. H.; BOWDEN, M. E., Outstanding Problems in the Kaolinite – Mullite Reaction Sequence Investigated by ^{29}Si and ^{27}Al Solid – State Nuclear Magnetic Resonance: I, Metakaolinite, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 68, n. 6, p. 293 – 297 1985.
- [42] HYATT, M. J.; BANSAL, N. P., Phase Transformation of Diphasic Aluminosicate Gels, *J. Am. Cerm. Soc.*, vol. 25, p. 2815 – 2821, 1990.
- [43] BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P, A view of whitewares mechanical strength and microstructure, **Ceramics International**, vol.29, p. 801–806, 2003.
- [44] BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P.; HÜBNER, H., Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 26, p. 3761-3768, 2006.
- [45] SUGIYAMA, N.; HARADA, R.; ISHIDA, H., Effect of alumina on the feldspathic porcelain bodies – Strengthening of feldspathic porcelain bodies by alumina, **J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Edition**, v. 105, n. 2, p. 134 – 139, 1997.
- [46] ORLOVA, R. G.; BESHENTSEV, V. D.; MOROZ, I. K.; BOGDANIS, E. P., Effect of structure and degree of dispersion of alumina on properties of porcelain, **Glass Ceram.**, v. 45, n. 11/12, p. 466 – 469, 1988.
- [47] BELNOU, F.; GOEURLOT, D.; GOEURLOT, P.; VALDIVIESO, F. NANOSIZED, Alumina from boemite additions in alumina porcelain – 1 Effect on reactivity and mullitisation, **Ceramics International**, v. 30, p. 883-892, 2004.
- [48] LEE, W. E.; IQBAL, Y., Influence of mixing on mullite formation in porcelain, *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 21, p. 2583 – 2586, 2001.

- [49] SONUPARLAK, B.; SARIKAYA, M. E.; AKSAY, I. A., Spinel Phase Formation During the 980°C Exothermic Reaction in the Kaolinite – to – Mullite Reactions Serie, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 70, n. 11, p. 837 – 842, 1987.
- [50] KREIMER, D. B.; CHISTYAKOVA, T. I., Influence of phase composition of aluminous porcelain on its mechanical strength, **Glass Ceram.**, v. 46, n. 11/12, p. 489 – 491, 1989.
- [51] MAITI, K. N.; KUMAR, S., Effect of glass – ceramics and sillimanite sand additions on microstructure and properties of porcelain, **Ceramic International**, n. 18, p. 403 – 412, 1992.
- [52] PRADONOVIC, D.; ZIVANOVIC, B., Influence of Cr^{3+} - Ions on the Strength of Eletrical Porcelain, **Interceram**, v. 39, n. 1, p. 41 – 42, 1990.
- [53] TASIC, Z. D., Improvig the Microstructure and Physical Properties of Alumina Electrical Porcelain with Cr_2O_3 , MnO_2 and ZnO Additives, **J. Materials Science**, v. 28, p. 5693 – 5701, 1993.
- [54] SHOEMAKER, D. P., et alii. Experiments in physical chemistry. New York: McGraw-Hill, 1989.
- [55] RING, T. A., Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis, Academic Press, San Diego, 1996.
- [56] PADILHA, A. F.; AMBROSIO FILHO, F., Técnicas de Análise Microestrutural, editora Hemus, São Paulo, 1987.
- [57] CULLITY, B. D., Elements of X-RAY DIFFRACTION, sec. edition, Addison – Wesley, Massachusetts, 1978.
- [58] KOBAYASHI, Y.; OHIRA, O.; SATOH, T.; KATO, E., Compositions for Strengthening Porcelain Bodies in Alumina – Feldspar – Kaolim System, **Br. Ceram. Trans.**, v. 93, n.2, p. 49 – 52, 1994.
- [59] JONES, J. T., BERARD, M. F., Ceramics – Industrial processing and Testing, second edition, Iowa State University Press, Ames Iowa, 1993.
- [60] ASTM C674 – 88, 1988.

[61] GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG JR., A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C. e LIFSHINE, E. Scanning Electron Microscopy and X-RAY Microanalylis, Plenum Press, New York, 1994.