

Influência do processo cerâmico nas propriedades finais de uma cordierite densa: estudo cinético e termodinâmico

Margarida Baer Gomes

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia de Materiais

Orientadores: Prof. Maria Clara Henriques Baptista Gonçalves

Eng. Ricardo Nazaré Serrazina

Júri

Presidente: Prof. Alberto Eduardo Morão Cabral Ferro

Orientador: Prof. Maria Clara Henriques Baptista Gonçalves

Vogal: Helena Cristina de Sousa Pereira Meneses e Vasconcelos

Mai 2022

Abstract

The unique qualities found in ceramic materials result in a versatility hardly found in other material classes. Technical ceramics, also known as high-performance ceramics, are materials whose structural and thermal properties make them a suitable alternative in applications where all other classes fail, thus opening new possibilities in mechanical, materials, textile, electronics, and even medicine and pharmacy. In this context, this work focuses on the study of the influence of manufacturing parameters on the final properties of a dense cordierite (formed by extrusion). In addition to the physical, structural, and microstructural study of the raw material, batches of 10 samples were submitted to temperatures of 700°, 800°, 900°, 1000°, 1100°, 1200°, and 1300°C each at times of 10 minutes and 3 hours to study the influence of the temperature and time on the final properties of the studied material. It is demonstrated that up to 1000°C, temperature and time do not exert significant effects and that an increase in temperature from 1000° to 1100°C promotes crystallization of cordierite for times of 3 hours but not for times of 10 minutes. It is also shown a formation of a glassy phase. These characteristics and properties undergo very little changes for the remaining temperatures studied, up to 1300°C hour levels.

Keywords

Ceramics, Technical ceramics, Dense cordierite, Temperature, Time

Resumo

As qualidades únicas encontradas nos materiais cerâmicos resultam numa versatilidade dificilmente encontrada em outras classes de materiais. Cerâmicos técnicos, também conhecidos como cerâmicos de elevado desempenho, são materiais cuja combinação das propriedades estruturais e térmicas faz deles a alternativa adequada em aplicações onde todas as outras classes de materiais falham abrindo, assim, novas possibilidades nas engenharias mecânica, de materiais, têxtil, eletrônica e, até, em medicina e farmácia. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foca-se no estudo da influência dos parâmetros de fabrico nas propriedades finais de uma cordierite densa (conformada por extrusão). Adicionalmente ao estudo físico, estrutural e microestrutural do material em cru, foram submetidos a temperaturas de 700°, 800°, 900°, 1000°, 1100°, 1200° e 1300°C cada uma a patamares de 10 minutos e 3 horas, lotes de 10 amostras de maneira a estudar a influencia da temperatura e do tempo nas propriedades finais do material em estudo. É demonstrado que até 1000°C, a temperatura e o tempo não exercem efeitos significativos, que um incremento da temperatura dos 1000°C para os 1100°C promove a cristalização da cordierite para tempos de 3 horas mas não para 10 minutos. É demonstrada a formação de uma fase vítrea. Estas características sofrem mudanças pouco significativas para as restantes temperaturas estudadas, até aos 1300°C tanto para patamares de 10 minutos como de 3 horas.

Palavras chave

Cerâmica, Cerâmica técnica, Cordierite Densa, Temperatura, Tempo

Conteúdo

1. Introdução.....	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivo	1
1.3 Estrutura.....	1
1.4 Empresa – Rauschert Portuguesa SA.....	2
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1 Mercado	3
2.2 Matéria-prima.....	4
2.3. Cerâmicos Técnicos	5
2.3.1 Óxidos	6
2.3.2. Não-óxidos	7
2.3.3 Silicatos	9
2.4 Processamento de Materiais Cerâmicos.....	12
2.4.1 Conformação.....	13
2.4.2. Secagem	14
2.4.3 Cozedura.....	14
3. Materiais e Métodos	17
3.1 Descrição do processo de fabrico das amostras	17
3.2 Caracterização dos provetes em cru.....	18
3.3 Cozedura	19
3.4 Caracterização das amostras cozidas	19
3.4.1. Densidade e retração.....	21
3.4.2. Resistência mecânica	22
3.4.3. Análises Térmicas.....	23
3.4.4. Caracterização estrutural e microestrutural.....	24
4. Resultados e Discussão	25
4.1 Caracterização dos provetes em cru.....	25
4.1.1 Dilatometria	25
4.1.2 Análise térmica diferencial e gravimétrica	26
4.2 Caracterização física de provetes cozidos.....	27
4.3 Caracterização estrutural e microestrutural	30
4.3.1 MEV (Microscopia eletrónica de varrimento).....	30
4.3.2 EDS (Espectroscopia de dispersão de energia).....	33

4.3.3 DRX (Difração de raios-X)	36
4.4 Efeito de temperatura de patamar.....	38
4.5 Efeito de tempo de patamar	40
5. Conclusão	44
5.1 Conclusões Gerais	44
5.2 Trabalho futuro.....	46
6. Bibliografia.....	47

Lista de figuras

Figura 1 Diagrama das diferentes matérias-primas utilizadas na indústria cerâmica	5
Figura 2 Extrusora industrial e provetes	17
Figura 3 Dilatômetro	18
Figura 4 Provetes no forno	19
Figura 5 Provetes durante fervura	20
Figura 6 Método de flexão em 3 pontos.....	23
Figura 7 Resultado dilatometria	25
Figura 8 Resultado retração.....	26
Figura 9 Análise térmica e gravimétrica da amostra verde	27
Figura 10 Resultados da densidade, porosidade e absorção de água dos provetes cozidos.....	29
Figura 11 Resultados da resistência mecânica dos provetes cozidos.....	29
Figura 12 Resultados EDS.....	36
Figura 13 Resultados difração de raios-x.	37
Figura 14 Evolução da densidade com o tempo do patamar	41
Figura 15 Variação da porosidade e absorção de água com o tempo do patamar	41

Lista de Tabelas

Tabela 1 Subsetores da cerâmica, tipo de produto e notação comunitária e extracomunitária [11].	3
Tabela 2 Propriedades típicas de cerâmicos técnicos disponíveis no mercado [3].	5
Tabela 3 Ficha técnica	12
Tabela 4 Tabela comparativa das propriedades dos diferentes materiais [20].	15
Tabela 5 Características físicas dos provetes em cru	25
Tabela 6 Características físicas dos provetes cozidos	28
Tabela 7 Resultados MEV	31
Tabela 8 Resultados EDS	33
Tabela 9 Legenda das fases raios-x	37
Tabela 10 Resumo de todos os dados obtidos até então e fases presentes.	38
Tabela 11 Variação da resistência mecânica com a temperatura.	39
Tabela 12 Variação da resistência mecânica com o tempo	42
Tabela 13 Valores agrupados por tempo e principais fases presentes	43

Acrónimos

ADT Análise térmica diferencial

TG Termogravimetria

DRX Difração de raios-x

MEV Microscopia eletrônica de varrimento

EDS Espectroscopia por energia dispersiva

RM Resistência mecânica

1. Introdução

1.1 Motivação

As qualidades únicas encontradas nos materiais cerâmicos resultam numa versatilidade dificilmente encontrada noutras classes de materiais.

Cerâmicos técnicos, também conhecidos como cerâmicos de elevado desempenho, são materiais inorgânicos cuja combinação das propriedades estruturais e térmicas faz deles a alternativa adequada em aplicações onde todas as outras classes de materiais falham abrindo, assim, novas possibilidades nas engenharias mecânica, de materiais, têxtil, eletrónica e, até, em medicina e farmácia [1-2].

Os cerâmicos técnicos são materiais não-metálicos que oferecem inúmeras vantagens, que incluem baixa densidade, elevada resistência química, elevada dureza e muito boa resistência ao choque térmico [3]. Especialmente em aplicações onde é necessária resistência ao desgaste, à corrosão ou onde existe exposição a elevadas temperaturas, os componentes cerâmicos providenciam um maior tempo de vida útil sustentando assim o custo-eficiência do processo [1-2].

A cordierite, um aluminossilicato de magnésio ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) é caracterizado por uma moderada resistência mecânica, um baixo coeficiente de dilatação térmica e, uma elevada resistência ao choque térmico, baixos índices de refração e birrefringente [4]. Já utilizada em indústrias muito específicas [5-9], tem custos de produção relativamente baixos pelo que pode constituir uma matéria-prima interessante em setores variados da indústria cerâmica técnica [9].

1.2 Objetivo

O objetivo deste trabalho, é, em parceria com a *Rauschert Portuguesa SA*, o estudo da influência dos parâmetros de fabrico nas propriedades finais de uma cordierite densa (conformada por extrusão).

1.3 Estrutura

A presente dissertação está dividida em cinco capítulos. No primeiro capítulo é apresentada uma introdução ao trabalho onde se expõe as qualidades e benefícios da cerâmica técnica na área onde o estudo está inserido. Também fazem parte a apresentação da empresa e os objetivos.

No capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica que se inicia pelo estado atual do setor cerâmico, seguido da apresentação do material em estudo descrevendo o seu processamento e propriedades.

O capítulo 3 consiste na descrição detalhada da metodologia seguida e caracterização das matérias-primas utilizadas.

O quarto capítulo é composto pela apresentação e discussão dos resultados obtidos: caracterização dos provetes previamente e após cozedura.

Por fim, o capítulo 5 apresenta as conclusões retiradas através do estudo efetuado assim como sugestões para trabalho futuro.

1.4 Empresa – Rauschert Portuguesa SA

A fábrica encontra-se localizada em Trajouce, Sintra, e o grupo Rauschert dedica-se ao desenvolvimento e fabrico de cerâmicos técnicos para diversas aplicações técnicas e industriais como engenharia de processo e tecnologia solar. Foi fundado em 1898 e desde então é uma empresa independente que emprega cerca de 1200 pessoas nos seus mais de 20 locais de fabricação e vendas ao redor do mundo.

Os seus mais de 110 anos de experiência no fabrico de peças cerâmicas utilizadas nos diversos setores desde a eletrónica à indústria médica fazem da Rauschert uma das líderes de mercado na sua área.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Mercado

A indústria cerâmica em Portugal é um setor económico em crescimento e com elevada importância, não só pelo número de empregos gerados, mas também pelo elevado volume de negócios presentes em território nacional e no volume de exportações. Referente ao ano de 2019, o INE contabilizou 1.139 empresas das quais fazem parte 18.375 trabalhadores. Estes números geram um volume de negócios de 1.174,2 milhões de euros. Nesse mesmo ano, as exportações atingiram os 707,7 milhões de euros que correspondem a 1,3% das exportações nacionais alcançando 163 mercados internacionais [10].

O setor da cerâmica encontra-se dividido em 5 subsectores com base nas matérias-primas utilizadas, nas propriedades e nas aplicações do produto final: Cerâmica Estrutural, Cerâmica de Pavimentos e Revestimentos, Cerâmica de Louça Sanitária, Cerâmica Utilitária e Decorativa e Cerâmicas Especiais ou Técnicas [11].

Na Tabela 1 encontram-se descritos os subsectores de Cerâmica e o tipo de produto que lhe está associado assim como a caracterização em termos de notação comunitária (NACE) e extracomunitária (HS).

Tabela 1 Subsectores da cerâmica, tipo de produto e notação comunitária e extracomunitária [11].

Subsetor	Notação	Tipo de produtos
Cerâmica Estrutural	NACE: 2332 HS: [6901;6906]	Telhas de telhas, tijolos, abobadilhas, produtos de grés para a construção e pavimentos rústicos.
Cerâmica de Pavimentos e Revestimentos	NACE: 2331 HS: [6907-6908]	Azulejos, ladrilhos, mosaicos e placas cerâmicas
Cerâmica de Louça Sanitária	NACE: 2342 HS: 6910	Louça sanitária em porcelana, grés fino e grés, incluindo bacias, bidés, lavatórios, lavatórios de embutir, tanques, colunas, bases de chuveiro e outros.

Cerâmica Utilitária e Decorativa	NACE: 2341 HS: [6911-6914]	Louça de mesa, de cozinha e de decoração, em porcelana, faiança, grés e terracota.
Cerâmicas Especiais ou Técnicas	NACE: [2320;2343-2349] HS: 6909	Isoladores elétricos, produtos refratários e outros

Atendendo ao processo de fabrico e às próprias matérias-primas, a cerâmica pode ainda ser classificada em terracota (argila cozida no forno), cerâmica vidrada (o exemplo mais comum, o azulejo), grés (cerâmica vidrada, por vezes pintada), faiança (louça fina resultante de pasta porosa cozida a elevadas temperaturas) e porcelana [11].

Dos grupos mencionados, a cerâmica técnica é a tecnicamente mais complexa e utilizada em aplicações mais exigentes que podem incluir placas de blindagem, cones de nariz de mísseis balísticos, revestimentos de pás de turbinas em motores a jato, rolamentos de alto desempenho, queimadores a gás e algumas inserções de coletes à prova de bala. Podem ainda ser encontrados em implantes biomédicos. Estas aplicações exigem compostos cerâmicos capazes de manter a sua integridade mecânica, estabilidade estrutural e química, biocompatibilidade e esterilidade [1].

2.2 Matéria-prima

Materiais cerâmicos são usualmente definidos como materiais inorgânicos tendo na sua constituição elementos metálicos e não metálicos (frequentemente na forma de óxidos metálicos), ligados quimicamente por ligações iónicas e/ou covalentes (com algum carácter iónico). Através da sua mistura com água (o meio suspensor mais comum no setor da cerâmica) é formada uma pasta, um pó ou uma barbotina que, posteriormente será conformada e cozida sofrendo transformações irreversíveis, dando origem a produtos com microestrutura cristalina ou parcialmente cristalina e parcialmente amorfa (vítrea) [2].

A cerâmica tradicional utiliza matérias-primas plásticas como argilas e caulinos e não plásticas (duras) que podem ser divididas em inertes e fundentes. Os fundentes mais utilizados são os feldspatos alcalinos e os carbonatos de cálcio e magnésio, responsáveis pela formação de uma fase vítrea. Finalmente, as matérias inertes passam por areias de quartzo capazes de diminuir a plasticidade e facilitar a secagem da pasta. Na Figura 1 apresenta-se o diagrama das diferentes matérias-primas utilizadas na indústria cerâmica.

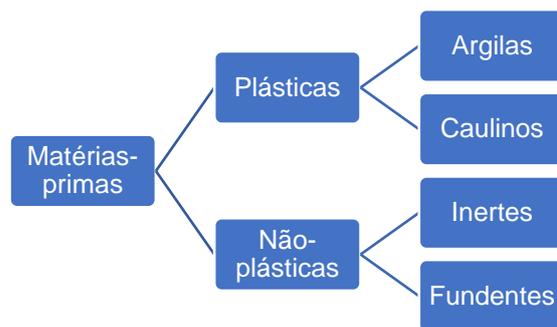


Figura 1 Diagrama das diferentes matérias-primas utilizadas na indústria cerâmica

A maioria dos compostos cerâmicos técnicos inicia-se com uma base cerâmica tradicional e adquire propriedades finais especiais através da adição de outros elementos como alumina ou zircônia ou ainda carboretos, boretos ou nitretos.

2.3. Cerâmicos Técnicos

Os cerâmicos técnicos podem ser divididos em Silicatos, óxidos e não óxidos.

Na tabela 2 abaixo apresentam-se algumas das principais propriedades dos cerâmicos técnicos disponíveis no mercado.

Tabela 2 Propriedades típicas de cerâmicos técnicos disponíveis no mercado [3].

Classe	Silicatos				Óxidos				Não óxidos			
	Material	Porcelana	Esteatite	Cordierite	Mulite	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Al ₂ TiO ₅	AlN	Si ₃ N ₄ , denso	SiC	B ₄ C
Grupo	C120	C221	C410	C620	C795				C910	C935		
Propriedades	Unidade											
Porosidade aberta, max	%	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	>10	0,0	0,0	0,0	---
Densidade, min	Mgm ⁻³	2,3	2,7	2,1	2,8	3,5	5,8	3,0	3,0	3,0	3,0	2,4 a 2,5
Resistência à flexão, min	MPa	90	140	60	150	280	800	20	200	300	400	500
Módulo de elasticidade, min	GPa	---	110	---	150	280	---	---	300	250	400	400
Coefficiente de dilatação térmica (30-1000°C)	10 ⁻⁶ K ⁻¹	---	8 a 10	2 a 4,5	5 a 7	7 a 9	11	<1,5	5,5-6,0	2,5 a 3,5	4,5	5 a 6

Condutividade térmica (30-100°C)	Wm ⁻¹ K ⁻¹	1,2 a 2,6	2 a 3	1,2 a 2,5	6 a 15	16 a 28	2,5	----	>100	15 a 45	140	28
Rigidez dielétrica, min	kV mm ⁻¹	20	20	10	15	15	----	----	20	20	----	----

2.3.1 Óxidos

Os óxidos são obtidos a partir de matérias-primas sintéticas e são constituídos por um óxido e um metal. Os materiais deste grupo mais comuns são a Alumina (Al₂O₃), a Zircónia (ZrO₂) e o Titanato de Alumínio (Al₂TiO₅) [3].

Destacam-se pelo seu melhor desempenho termomecânico quando comparados com a classe dos aluminossilicatos [12] sendo maioritariamente utilizados, quando as condições de serviço são mais exigentes ou fazem apelo a uma combinação de propriedades à qual os silicatos não estão à altura de proporcionar [3].

2.3.1.1 Alumina

O óxido de alumínio (Al₂O₃) é dos cerâmicos técnicos mais utilizados hoje em dia. Apresenta graus de pureza situados entre os 80 e os 99,9%. O processamento normalmente exige temperaturas superiores a 1400°C e a seleção do grau de pureza encontra-se intimamente ligado ao nível de desempenho pretendido, sendo o respetivo custo, proporcional ao aumento da pureza da alumina [3].

Algumas das aplicações mais comuns incluem velas de ignição ou elétrodos de ionização, material de laboratório, guias de fibras têxteis, pistões, veios, empanques mecânicos para bombas de fluidos líquidos, discos de regulação de fluxo para torneiras de água, substratos de circuitos eletrónicos, placas balísticas para a indústria de defesa e componentes de próteses de ancas [3].

2.3.1.2. Zircónia

A zircónia (ZrO₂) apresenta propriedades como a elevada resistência à flexão e ao desgaste, moderada tenacidade à fratura, elevada temperatura de fusão (2750°C), baixa condutividade térmica e coeficiente de dilatação térmica semelhante à do aço [13]. Destaca-se ainda a elevada refractariedade que permite a sua utilização em revestimentos de barreira térmica de pás de motores de aviões e motores a diesel. É ainda encontrado em guias de fibras poliméricas ou de arames, lâminas de tesouras, facas ou bisturis, rolamentos e esferas para

válvulas, coroas dentárias, sensores lambda para medição de oxigênio, eletrólitos de células de combustível do tipo óxido, entre outras [3].

2.3.1.3. Titanato de Alumínio

O titanato de alumínio é uma solução sólida estequiométrica dos óxidos de alumínio e titânio (Al_2TiO_5) obtida por reação, no estado sólido, a temperaturas superiores a 1350°C que tipicamente rondam os $1400\text{-}1600^\circ\text{C}$. Em relação aos outros cerâmicos destaca-se por possuir uma notável resistência ao choque térmico, uma baixa molhabilidade e uma excelente resistência à corrosão a metais fundidos não ferrosos [13].

Estas características fazem com que possa ser aplicado, por exemplo, em condutas de circulação de metais fundidos não ferrosos e em anéis espaçadores de conversores catalíticos [3].

2.3.2. Não-óxidos

Os cerâmicos não óxidos são obtidos a partir de matérias-primas sintéticas que não contêm oxigênio, dos quais fazem parte o carboneto de silício (SiC), o nitreto de silício (Si_3N_4), o nitreto de alumínio (AlN) e o carboneto de Boro (B_4C) [3].

Por não conterem oxigênio na sua composição, são cerâmicos extremamente estáveis térmica, mecânica e quimicamente. São obtidos exclusivamente a partir de matérias-primas sintéticas, processadas a temperaturas superiores a 1500°C em atmosferas inertes ou em vácuo, sendo nalguns casos, como na prensagem a quente, a aplicação de pressão externa. Quando comparados com as outras classes são cerâmicos de maior valor acrescentado, mas menos utilizados na indústria pela complexidade do processo de fabrico e consequentes custos associados [3].

2.3.2.1. Carboneto de Silício

O carboneto de silício (SiC) apresenta uma dureza Mohs próxima da do diamante, uma elevada condutividade térmica e uma excelente resistência à corrosão a altas temperaturas ($> 1000^\circ\text{C}$) [14]. Componentes fabricados em SiC caracterizam-se por ter, em geral, estabilidade química elevada, mantendo as suas propriedades mecânicas inalteradas, mesmo a temperaturas até 1400°C [15].

Aplicações destes componentes passam por esferas para rolamentos, sedes para válvulas de bombas, placas de proteção em balística, espelhos para telescópios espaciais; absorvedores de radiação solar concentrada para centrais de torre destinadas à produção de eletricidade [3].

2.3.2.2. Nitreto de Silício

O nitreto de silício (Si_3N_4) é o material mais adequado para aplicações onde estão presentes, simultaneamente tensões mecânicas e térmicas extremas [16]. O seu processamento envolve a presença de aditivos como ítria e alumina e temperaturas elevadas normalmente superiores a 1850°C tornando-o um material dispendioso [17]. No entanto, o seu desempenho especialmente ao desgaste, ao choque térmico e à corrosão a altas temperaturas resulta num excelente custo-benefício em ambientes exigentes onde sejam requeridos tempos de vida longos, muito fiáveis com baixos custos de manutenção [3].

As aplicações mais comuns incluem ferramentas de corte para maquinagem de ferro fundido, rolamentos de precisão, rotores de turbina para motores de combustão, componentes para fundição de metais não ferrosos (tubagens, cânulas de bainhas de termopares, etc.), diferentes componentes para o manuseamento e o fabrico de bolachas ('wafers') semicondutoras, componentes esterilizados para aplicações médicas, entre outras [3].

2.3.2.3. Nitreto de Alumínio

O nitreto de alumínio (AlN) combina elevada condutividade térmica (superior a 100 Wm^{-1}) com resistividade elétrica [18] permitindo a sua utilização em situações onde é necessária a dissipação de calor mantendo o isolamento elétrico. Apresenta também um coeficiente de dilatação térmica semelhante ao do silício, permitindo uma vasta aplicação na indústria da microeletrónica [3].

2.3.2.4. Carboneto de Boro

O carboneto de Boro (B_4C), ocupando a segunda posição atrás do diamante, é um dos materiais mais duros conhecidos [19]. Trata-se de um material difícil de sinterizar, mesmo utilizando técnicas como a prensagem a quente ou o sinter-HIP (tratamento térmico envolvendo a aplicação conjunta de temperatura e pressão) [3].

Devido à sua capacidade de absorver neutrões, o B_4C é utilizado no fabrico de barras de comando de reações de cisão nuclear. Apresenta elevada dureza, o que lhe confere uma extraordinária resistência à abrasão, permitindo a sua aplicação em operações de desbaste e em bicos de jatos de água (contendo partículas abrasivas). A combinação de elevados módulos de elasticidade e dureza com baixa densidade, explica o facto de este material ser utilizado em proteção balística (incluindo coletes à prova de bala) [3].

2.3.3 Silicatos

Os cerâmicos técnicos de silicatos são produzidos maioritariamente a partir de matérias-primas naturais, cujo óxido predominante é a Sílica (SiO_2) e que podem conter teores de fase vítrea acima de 20% em peso. Fazem parte deste grupo a porcelana, a cordierite, a esteatite e a mulite [3]. Esta classe, por ser dotada de boa refractariedade, adequada resistência ao choque térmico mas moderado desempenho mecânico e bom isolamento térmico-elétrico é uma das mais utilizadas, principalmente como isolamento elétrico. São obtidos a partir de matérias-primas naturais abundantes e de baixo custo. Aliado a isto, o facto de serem conformados utilizando tecnologias bastante maduras, como a prensagem e a extrusão permite cadências de produção elevadas. São normalmente obtidos em fornos a gás a 1400°C e, na maior parte dos casos, não exigem operações especiais de acabamento tornando o custo final baixo quando comparado com outros cerâmicos técnicos [3,20].

2.3.3.1 Porcelana

Trata-se do primeiro cerâmico técnico a ser utilizado em larga escala [21]. É reconhecido pelas várias propriedades como a elevada resistência mecânica, características dielétricas e resistência à corrosão apresenta uma boa relação custo-benefício fazendo com que as suas principais aplicações passem por isoladores de alta tensão, casquilhos de lâmpadas, material de laboratório, microeletrónica e, principalmente em loiça de mesa [3].

2.3.3.2. Esteatite

A Esteatite é um silicato de magnésio (MgSiO_3), obtido a partir de formulações à base de Talco [22-23]. É normalmente caracterizada por porosidades abertas de 0% e propriedades mecânicas superiores às da cordierite [24] revelando, porém, um pior desempenho no que toca à resistência ao choque térmico [3].

Aliadas à facilidade de conformação através de, por exemplo, prensagem unidirecional, permitem a sua utilização em larga escala em aplicações como casquilhos de lâmpadas, corpos de termostatos, núcleos de resistências elétricas, fusíveis elétricos, entre outros [3,23].

2.3.3.3 Mulite

A mulite é um silicato de alumina ($\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$), cujo teor de alumina se situa normalmente entre 50-65% e 65-80% molar [25]. Devido à sua boa estabilidade térmica [3, 26], química [3, 23] e elevada refractariedade, é outra fase a ter em atenção podendo ser utilizadas em inúmeras aplicações industriais como bainhas de termopares, filtros para a indústria de fundição de metais e refratários de fornos e respetivo mobiliário [3].

As composições com teor de alumina mais elevado apresentam, geralmente, a melhor resistência mecânica à flexão e maior condutividade térmica [3]. Em toda a gama de temperaturas a fase cristalina não apresenta nenhuma transição polimórfica o que poderia levar a alterações em volume [27]. A Mulite apresenta uma rede cristalina ortorrômbica e valores de densidade de $3,0g.cm^{-3}$ e ponto de fusão de $1810^{\circ}C$ [23].

2.3.3.4. Cordierite

A cordierite é um alumino-silicato de magnésio ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) caracterizado por uma moderada resistência mecânica, um baixo coeficiente de dilatação térmica e, uma elevada resistência ao choque térmico, baixos índices de refração e birrefringente [28]. É um silicato com estrutura em anel e encontra-se majoritariamente em rochas metamórficas. Os anéis (*twins*) são conhecidos nos planos cristalinos {110} e {310} com forma simples, lamelar ou cíclica. Na sua composição $(Mg, Fe)_2[Si_5Al_4O_{18}]nH_2O$, o rácio Fe/Mg é função da pressão e da temperatura na formação geológica [28].

Por ser de pouco abundante na natureza, a cordierite para uso industrial deve ser obtida sinteticamente [30-31]. O método mais comum é a sinterização a altas temperaturas por reação no estado sólido de MgO , Al_2O_3 e SiO_2 nas razões correspondentes à composição química $2MgO, 2Al_2O_3, 5SiO_2$ (cordierite) [9]. Na produção industrial de cordierite como refratário, são utilizadas matérias-primas como o talco, a caolinite, a diatomite, o feldspato e a sepiolite [9]. Dois fatores principais afetam o processo sintético associado à formação de cordierite: i) é difícil atingir o equilíbrio durante a sinterização e ii) a proximidade de várias reações eutéticas que causam a formação de fases indesejadas com pequenos desvios à composição estequiométrica. Por esta razão, corpos com elevado teor de cordierite apresentam uma estreita gama de temperaturas de sinterização [30]. Diversas estratégias têm sido estudadas e aplicadas com o objetivo de melhorar a sinterabilidade da cordierite. Estes estudos apontam majoritariamente para o uso de aditivos como Cr_2O_3 , ZrO_2 , K_2O , TiO_2 , Bi_2O_3 , MoO_3 , etc [32-34] ou para o desenvolvimento de novos e diferentes métodos de sínteses [37-38]. No entanto resultam em custos de produção mais elevados devido aos efeitos deteriorantes ao nível das propriedades térmicas e elétricas [37-38]. Outros estudos [8] focam-se no controlo das características granulométricas dos pós iniciais de maneira a perceber o comportamento de materiais à base de cordierite durante a sinterização. É demonstrado que o grau de densificação aumenta com a diminuição do tamanho médio de grão das misturas iniciais.

Aliado ao descrito acima, os baixos custos de produção, a baixa constante dielétrica a altas frequências e o baixo coeficiente de expansão térmica, fazem dos materiais constituídos por cordierite uma alternativa à alumina na indústria eletrónica [5-8]. Também é observada a sua aplicação em microeletrónica, catalisadores e circuitos integrados [9]. De uma maneira geral, podemos encontrar cordierite nos mais variados setores como em corpos de fusíveis, de resistências de potência ou de aquecimento, calhas de soldadura, bainhas das sondas de

medicação de oxigénio e como suportes de catalisadores para redução de emissões de gases poluentes [3].

A cordierite sintética pode ser subdividida em densa e porosa. A sua resistência mecânica diminui com o aumento da porosidade, mas a cordierite porosa apresenta uma melhor resistência ao choque térmico [30]. Na primeira estão inseridos tanto as à base de alcalino terrosos como de zircónia. Dentro dos diversos sub-grupos em que podem ser divididos os cerâmicos técnicos, a cordierite do tipo C410 é geralmente encontrada em aplicações de isolamento, aquecimento e engenharia elétrica. Assim, pode ser comumente encontrado em isoladores, tubos de aquecimento, suportes de elementos de aquecimento em fornos, protetores de faísca e transportadores de catalisadores na indústria automobilística, etc. A cordierite porosa, tem-se tornado cada vez mais importante como materiais estruturais leves, isolantes térmicos, suportes de catalisadores, etc. Neste grupo estão inseridos os sub-grupos C510, C511 e C512 que são designações para composições com diferentes percentagens de cordierite e porosidade. O grupo C530 apresenta alguma percentagem de mulite devido ao maior conteúdo em alumina. Os materiais formados por cordierite comportam-se de forma inerte a temperaturas até 1000°C ou mesmo 1200°C [39].

Cordierite Densa

Processo de fabrico e propriedades

Os silicatos do tipo alcalino-terrosos do qual faz parte a classificação C410 e, por sua vez, a cordierite em estudo, são materiais polifásicos cujos maiores componentes são a caulinite e as argilas. Podem apresentar também na sua composição alumina e zircónia normalmente utilizados para melhorar as propriedades mecânicas dos mesmos.

Vários estudos mostram que, apesar da produção de corpos de cordierite densa ser complicada, 50 a 90% da sua percentagem em massa é formada durante a sinterização de uma mistura contendo talco, argila e alumina a 1300°C, dependendo do rácio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para um valor constante de MgO [8,40-41].

As propriedades relevantes como o baixo coeficiente de expansão térmica e a elevada resistência mecânica [9,39] são determinadas pela composição química, a estrutura cristalina, a presença de impurezas e/ou aditivos e o processo de fabrico. Estes fatores vão influenciar fortemente a microestrutura final obtida que determina, por sua vez, as propriedades do material obtido [32]. *Mulite*, *Corindo*, *Espinela*, *Forsterite*, *Enstatite*, e *Cristobalite* estão normalmente presentes como fases secundárias juntamente com uma fase vítrea que vai determinar as propriedades do corpo resultante com base na microestrutura formada. A densidade destes corpos de cordierite densa pode atingir os $2,60 \text{ g.cm}^{-3}$ quando são submetidos a temperaturas

de sinterização de 1350°C durante várias horas [42-43]. Tais temperaturas podem ser reduzidas com a adição de agentes como Bi₂O₃ [44].

Ficha Técnica

Abaixo encontra-se a ficha técnica associada ao material estudado providenciada pela fábrica.

Tabela 3 Ficha técnica

Rauschert	BL7
Descrição do material	
Tipo	Cordierite Densa Similar à classe de materiais tipo DIN EN 60672 C410
Descrição antiga	-
Critérios	Valores típicos
SiO₂	45 wt %
Al₂O₃	40 wt %
MgO	6 wt %
Fe₂O₃	1 wt %
Porosidade	Max. 0,5 vol%
Densidade	Min. 2,1 g/cm ³
Coeficiente de expansão térmica (20°C...600°C)	2...4*10 ⁻⁶ K ⁻¹

A presença do óxido de ferro deve-se a este fazer parte da composição de uma das matérias-primas o que, indiretamente vai ter influência a nível da cor fazendo com que esta se torne mais cinzenta em vez de branca.

2.4 Processamento de Materiais Cerâmicos

Dependendo das características finais desenhadas no projeto e da aplicação visada para o produto final, o processamento inicia-se com a seleção da composição da pasta. A preparação desta consiste na mistura dos componentes em proporções adequadas com água cuja quantidade depende, por sua vez, do processo de conformação que irá ser utilizado [44].

2.4.1 Conformação

As formas complexas da peça cerâmica, a boa cadência durante a etapa de conformação e a boa reprodutibilidade do produto final capazes de serem obtidas estão fortemente dependentes do processo de conformação selecionado dos diversos atualmente disponíveis. Dependendo da pasta cerâmica, a conformação pode ser feita por via seca ou semi-seca, plástica ou húmida.

Na conformação por via seca são utilizados pós cerâmicos ou granulados com até 8% (em massa) de humidade. A prensagem é a técnica mais comum podendo ser unidirecional ou isostática e é comum nos setores de pavimentos, revestimentos e loiça e cerâmica técnica. Esta técnica permite variar a forma da peça cerâmica de acordo com a aplicação da pressão podendo esta ocorrer de duas formas: i) ser iniciada com uma pressão mais baixa que a desejada permitindo a aglomeração e compactação do pó e a expulsão do ar, ou ii) aplicada em dupla carga onde são prensadas duas camadas de pó em etapas distintas, em primeiro lugar o pó atomizado, seguido do pó micronizado. A compactação do pó pode ainda ser feita ciclicamente, recorrendo a vibração ou temperatura. No caso da prensagem isostática a pressão é exercida em todas as direções, com recurso a moldes flexíveis mergulhados em fluidos que são comprimidos. Este tipo de prensagem permite obter uma densidade mais uniforme ao longo da peça. A prensagem permite produzir peças com formas geométricas simples e pode ser aplicada de forma contínua obtendo assim uma boa produtividade. Esta etapa facilita a secagem, diminuindo o tempo da mesma e reduz a retração verde-seco e, conseqüentemente, os defeitos associados ao processo [46]. De realçar que mesmo a via seca conta com a preparação de pós cerâmicos por atomização, operação unitária que transforma uma suspensão cerâmica em pós cerâmicos, logo recorre também à via húmida.

A conformação plástica é adequada para pastas com aproximadamente 20% de humidade e pode ser dividida em quatro técnicas principais: i) modelagem manual, ii) extrusão, iii) prensagem plástica e iv) contramoldagem plástica com moldes. A primeira, sendo a técnica mais simples, é utilizada no fabrico de artesanato e pode ser auxiliada por instrumentos simples como uma roda de oleiro. Na extrusão, a pasta é introduzida numa extrusora que, por ação de uma hélice sem fim, a pasta é compactada e empurrada através de um orifício de onde sai continuamente e com secção uniforme sendo posteriormente cortada automaticamente ou manualmente. A prensagem plástica é semelhante à prensagem por via seca e pode ser utilizada para produzir loiça e pavimentos. Para formas mais complexas e com simetria esférica como pratos e chávenas utiliza-se a contramoldagem onde a pasta é colocada num molde rotativo e com auxílio a uma ferramenta é conformada. Estes processos podem ser automatizados resultando numa boa cadência [46].

Na conformação por via húmida, as pastas têm cerca de 40% (em massa) de H₂O e encontram-se no estado líquido com as suas partículas suspensas em água denominando-se barbotina ou suspensão coloidal. As duas técnicas mais comuns são o i) enchimento à lambugem e o ii) enchimento sob pressão. O primeiro consiste em vaziar a barbotina num molde de gesso

com a forma desejada. Por capilaridade, o molde absorve a água em contacto com o molde formando uma parede sólida (mas permeável) de sedimento. O tempo de contacto, a porosidade do molde e a viscosidade e densidade da barbotina vão definir a espessura da parede formada. Após a obtenção da espessura desejada, o excesso de barbotina é vazado e a peça é deixada a secar dentro do molde até ser desmoldada. O enchimento sob pressão consiste em manter a pressão em moldes fechados, normalmente poliméricos, que contêm pequenas tubagens por onde é possível retirar a água da barbotina. As peças resultantes apresentam bom acabamento superficial e elevada precisão dimensional. Este processo, ao contrário do anterior, pode ser automatizado. Por outro lado, a maquinaria necessária e os moldes utilizados têm custos elevados justificados apenas para a produções em massa [46].

2.4.2. Secagem

A secagem representa uma etapa crucial no processo produtivo de peças cerâmicas uma vez que é durante esta operação unitária que a humidade é retirada das peças conformadas o que aumenta a resistência mecânica (passagem verde-seco). Durante o ciclo de secagem, pretende reduzir-se o tempo e o consumo de energia assim como evitar a ocorrência de defeitos, visto haver perda de massa e retração volúmica significativa. Assim, gradientes de temperatura e de humidade dentro das peças deverão ser controlados, pois podem gerar tensões internas que conduzem a deformações e a defeitos nas peças finais. Geralmente, a secagem é realizada com ar quente, sendo a água eliminada sob a forma de vapor, existindo fenómenos de transferência de calor do ar para o corpo cerâmico, e de humidade do corpo cerâmico para o ar. A cinética destas transferências está condicionada pelo tamanho e forma da peça, pela temperatura, humidade e velocidade de circulação do ar usado nesta operação unitária. De maneira a secar um maior número de peças em menor tempo, podem ser utilizados secadores descontínuos que usam contra-corrente de ar, variando a humidade e temperatura ao longo do secador [46].

2.4.3 Cozedura

Os produtos crus, após a secagem, já apresentam a forma final, mas não as dimensões nem as propriedades finais que vão permitir a sua utilização. Assim, torna-se necessário consolidar a sua estrutura através de ciclos térmicos. A ocorrência de reações químicas e físicas durante a cozedura levam ao aumento da densidade e da resistência mecânica e à retração da peça. Em alguns casos, é usual a aplicação de um revestimento vidrado de forma a impermeabilizar a peça e permitir as características estéticas desenhadas no projeto. O ciclo de cozedura é então definido por um conjunto de condições como a temperatura máxima, a taxa de aquecimento e arrefecimento e as características do ambiente dentro do forno (redox). De maneira a desenhar

o ciclo mais apropriado, é necessário ter em atenção as seguintes etapas reacionais: i) reações que ocorrem: até aos 200°C onde se elimina a água adsorvida pelas argilas; reações que ocorrem entre os 350°C e os 550°C onde é eliminada a água estrutural, ocorrendo a quebra/rutura estrutural de aluminossilicatos, perdendo a sua estrutura em folhas. Aos 573°C ocorre também a transformação alotrópica do quartzo em tridimite acompanhada por um aumento de volume. Outras transformações estão associadas à decomposição dos carbonatos e de aditivos orgânicos do processo, presentes na estrutura e que vão libertar dióxido de carbono. O primeiro carbonato a decompor-se, caso esteja presente, é o carbonato de magnésio a 600°C; a 618°C decompõe-se o de lítio e por fim, entre os 800°C e os 900°C dá-se a decomposição do de cálcio. Os aditivos orgânicos de processo (polímeros, surfactantes, ...) degradam-se por volta dos 300°C, libertando também CO₂. Aos 1000°C os fundentes presentes começam a fundir e a formar a fase vítrea da estrutura que a consolida e após a qual se dão início as reações entre os elementos presentes dando a formação de novas fases [2,47].

A fase de arrefecimento deve ser suficientemente lenta de forma a permitir uma solidificação gradual da fase líquida (quando esta existe), permitindo a sua cristalização (total ou parcial), e suficientemente rápida para impedir a deformação ou a formação de gradientes de densidade na peça. Deve, para isto, ter-se em atenção a taxa de arrefecimento a que é submetida a amostra. Especial atenção deve ainda ser dada ao patamar próximo dos 573°C quando ocorre a transformação de tridimite em quartzo acompanhada pela rápida diminuição de volume podendo levar à fratura dos produtos cozidos e a transformações alotrópicas com a formação local de gradientes de tensão.

Na Tabela 4 compram-se as principais propriedades dos diferentes materiais.

Tabela 4 Tabela comparativa das propriedades dos diferentes materiais [20].

Propriedade	Cerâmico	Metal	Polímero
Dureza	Alta	Baixa	Má
Módulo de elasticidade	Alto	Bom	Baixo
Resistência a altas temperaturas	Alta	Baixa	Má
Expansão térmica	Baixa	Boa	Boa
Maleabilidade	Baixa	Boa	Boa
Resistência à corrosão	Boa	Baixa	Baixa
Resistência à erosão	Boa	Baixa	Baixa
Condutividade elétrica	Baixa	Boa	Baixa
Densidade	Média	Alta	Baixa
Condutividade térmica	Média	Boa	Baixa

Assim, a cordierite utilizada neste estudo, vê as suas propriedades finais diretamente dependentes do processo de fabrico a que foi submetida. O estudo do mesmo permite-nos então seguir as mudanças físicas, estruturais e microestruturais da mesma de maneira a perceber o seu comportamento.

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo faz-se referência às matérias-primas utilizadas, os tratamentos efetuados e é descrita a metodologia utilizada na sua caracterização. São apresentados os métodos utilizados no processamento e na caracterização dos provetes selecionados e estudados.

3.1 Descrição do processo de fabrico das amostras

Foram disponibilizadas pela fábrica RAUSCHERT SA uma pasta de cordierite já preparada. Esta pasta foi previamente moída em moinho de bolas e “seca” por processo de filtro prensagem. Os provetes, com secção circular, foram perfilados numa extrusora industrial com um diâmetro inicial de aproximadamente 11 mm. Posteriormente, o seu comprimento foi retificado numa máquina de corte com disco diamantado para um comprimento de aproximadamente 128 mm.

Estudaram-se amostras com a composição descrita na ficha técnica já apresentada na Tabela 3.

Para esta composição foram criados 15 lotes, cada um com 10 provetes. Cada lote foi submetido a diferentes temperaturas e/ou tempos de patamar dos quais foram recolhidas 5 amostras aleatórias para análise sendo cada ensaio de caracterização realizado 3 vezes por amostra.



Figura 2 Extrusora industrial e provetes

3.2 Caracterização dos provetes em cru

Com recurso a uma balança digital e uma craveira foram registada a massa, diâmetro e comprimento das amostras. A densidade em cru foi calculada seguindo a equação 1.

$$\rho_{verde} = \frac{p_{verde}}{V_{verde}} [g/cm^3]$$

Equação 1 cálculo da densidade do verde

Em que:

p_{verde} = massa da amostra em verde (g)

V_{verde} = volume da amostra em verde (cm³)

Com: $V_{verde} = \pi r^2 \times L$

Provetes em cru foram desfeitos com recurso a um almofariz e pilão, realizando-se depois uma análise térmica diferencial e gravimétrica, numa máquina de ensaios Setaram Setsys Evo15, em atmosfera de ar a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

Foi preparada, manualmente, a partir de um provete em cru, uma amostra com comprimento de aproximadamente 25 mm para ensaio de cozedura em dilatómetro. A análise dilatométrica é a medida das mudanças dimensionais (contração e/ou expansão) que um material sofre em função da temperatura [49]. Foi realizada uma análise dilatométrica da amostra em verde num dilatómetro Netzsch DIL 402C, corrigido para a expansão térmica do porta-amostras utilizando uma taxa de aquecimento de 2,5°C/min até à temperatura máxima de 1300°C.

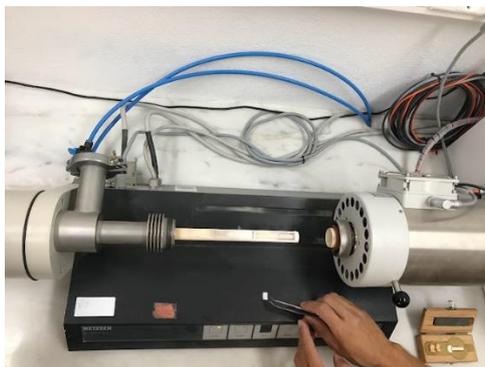


Figura 3 Dilatómetro

3.3 Cozedura

Os provetes foram cozidos a diferentes temperaturas de termopar de 700°, 800°, 900°, 1000°, 1100°, 1200° e 1300°C num Termolab 1500C durante 10 minutos e 3 horas, para cada temperatura. A escolha da amplitude térmica foi feita com base no objetivo ao objetivo de estudar as alterações ao fornecer apenas temperatura (10 minutos), e temperatura e tempo (3 horas) às amostras de maneira a determinar se o tempo tem um efeito significativo na etapa de cozedura do material em estudo. As taxas de aquecimento e de arrefecimento utilizadas foram 2,5°C/min e 5°C/min respetivamente. Para monitorização e registo da temperatura durante a cozedura, foram utilizados anéis de cozedura Ferro-PTCR-ETH para ciclos de cozedura até 1100°C e Ferro PTCR-STH para ciclos entre 1130° e 1400°C.



Figura 4 Provetes no forno

3.4 Caracterização das amostras cozidas

Após a cozedura, a massa (p_{cozido}), diâmetro (d_{cozido}) e o comprimento (L_{cozido}) foram medidos novamente com recurso a uma balança e a uma craveira digital.



Figura 5 Provetes durante fervura

Após a saturação das amostras, com recurso à sua fervura e com base no método de Arquimedes ilustrado na figura 5, e nos valores obtidos de massa suspensa ($p_{suspensa}$) e massa saturada ($p_{saturado}$) até este ponto, foram calculadas a densidade, absorção de H₂O, porosidade e retração. O peso saturado representa o valor obtido imediatamente após o arrefecimento em água fria, o peso suspenso corresponde ao valor indicado ao colocar cada provete na rede em suspensão em água, como demonstrado na figura 6 abaixo.



Figura 6 Equipamento para medição de parâmetros

3.4.1. Densidade e retração

A densidade real, calculada através do método de Arquimedes, define a relação entre a massa e o seu volume ($d = m/V$) a uma determinada pressão e temperatura. Através da equação 2 é possível determinar a densidade real das amostras em causa.

$$\rho = \frac{p_{\text{cozido}}}{p_{\text{saturado}} - p_{\text{suspense}}} \left[\frac{g}{\text{cm}^3} \right]$$

Equação 2

Em que:

p_{cozido} = peso da amostra após cozedura (g)

p_{saturado} = peso da amostra após cozedura e posterior fervura (g)

p_{suspense} = peso da amostra após fervura, suspensa na rede (g)

A absorção de água, como o próprio nome indica, está relacionada com a quantidade de água presente na amostra. Esta é influenciada pela porosidade aberta. Através da equação 3 é possível calcular o teor de água presente nos provetes.

$$\text{Absorção H}_2\text{O} = \frac{p_{\text{saturado}} - p_{\text{cozido}}}{p_{\text{cozido}}} * 100 [\%]$$

Equação 3

Sendo:

p_{cozido} = peso da amostra após cozedura (g)

p_{saturado} = peso da amostra após cozedura e posterior fervura (g)

A absorção de água está diretamente relacionada com a porosidade. Ou seja, quanto maior a porosidade, maior a absorção de água da amostra.

A equação 4 mostra o cálculo necessário à obtenção desta percentagem.

$$\text{Porosidade} = \frac{p_{\text{suspense}} - p_{\text{cozido}}}{p_{\text{suspense}} - p_{\text{saturado}}} * 100 [\%]$$

Equação 4

De maneira a avaliar a variação dimensional sofrida por cada amostra após a cozedura, determinou-se a retração com base na fórmula apresentada pela equação 5.

$$\text{Retração} = \frac{L_{seco} - L_{cozido}}{L_{seco}} * 100[\%]$$

Equação 5

Com:

L_{seco} = comprimento do provete em verde (mm)

L_{cozido} = comprimento do provete após cozedura (mm)

Durante a cozedura dá-se ocorre a perda de massa, maioritariamente associada à decomposição dos carbonatos e à queima da matéria orgânica. A perda ao rubro é a quantificação (em percentagem) dessa perda após a cozedura e foi determinada com base na equação 6.

$$PR = \frac{p_{seco} - p_{cozido}}{p_{seco}} * 100 [\%]$$

Equação 6

p_{seco} = peso da amostra em verde (g)

3.4.2. Resistência mecânica

A resistência mecânica à flexão foi medida em provetes cozidos, recorrendo ao método de flexão em três pontos como ilustrado na figura 8, com uma máquina de ensaios mecânicos universal Shimadzu EZ-LX. A velocidade de deslocamento foi de 50 N/s sendo a distância entre apoios igual a 100 mm.

Para termos de comparação, a resistência mecânica foi também medida, de maneira equivalente, num lote de provetes em verde, com força utilizada de 1 N/s devido à fragilidade dos mesmos.



Figura 6 Método de flexão em 3 pontos

O módulo de rutura à flexão é calculado através da equação 7:

$$RM = \frac{8Fl}{\pi d^3} [MPa]$$

Equação 7

Em que:

RM = Resistência mecânica/Módulo de rutura à flexão(MPa)

F = força de rutura (KN)

l = espaçamento entre apoios (cm)

d = diâmetro do provete (cm)

3.4.3. Análises Térmicas

Foram escolhidos os lotes relevantes após cozedura para submeter a ensaios de DTA/TG com recurso a uma máquina ensaios Setaram Setsys Evo15, sob ar a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A relevância dos mesmos foi definida pelos valores de densidade, porosidade e absorção de água obtidos até então.

Na análise termogravimetria (TG) é avaliada a variação da massa com o aumento da temperatura devido à remoção de água adsorvida e estrutural, à queima de matéria orgânica e à decomposição dos carbonatos onde também é possível calcular a perda ao rubro [50].

Na análise térmica diferencial (DTA) é determinada a variação de energia quando o material é sujeito a um aumento de temperatura. Ou seja, vai ocorrer a libertação (reações exotérmicas) ou a absorção (reações endotérmicas) de calor.

3.4.4. Caracterização estrutural e microestrutural

Do conjunto alargado de variáveis experimentais foram selecionadas amostras relevantes e representativas para o estudo em causa.

Foram cortadas numa máquina de corte Buehler Abrasimet 2, montadas e polidas de maneira a serem observadas no microscópio eletrónico de varrimento (MEV) amostras em verde e amostras cozidas de maneira a comparar os resultados obtidos.

A caracterização morfológica baseia-se em incidir um feixe de eletrões numa amostra captando o sinal emitido pelos secundários ou retrodifundidos ao varrer a superfície da amostra criando uma imagem desta [50]. As amostras foram colocadas num tubo de Al com recurso a uma fita de dupla face de carbono e revestidas com um filme fino de Au/Pd num revestidor Quorum Technologies, modelo Q150T ES. Foram analisadas num microscópio eletrónico de varrimento Hitachi (MEV), modelo S2400, equipado com um detetor de espectroscopia dispersiva de energia de elementos de luz SDD (EDS) com detetor Bruker.

A identificação das fases cristalinas foi efetuada com recurso a um difratómetro de Raios X (modelo Panalytical X'PERT PRO), usando radiação $\text{CuK}\alpha$. Os parâmetros experimentais foram: varrimento 2θ ; passo $0.033^\circ 2\theta$; tempo de varrimento por passo 50 s (multicanal); condições da âmpola (35 mA, 40 kV). Para a análise foi utilizado o programa High Score Plus e a base de dados PDF2. As amostras analisadas foram previamente moídas num almofariz de ágata.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do estudo. Inicialmente são descritos os resultados referentes às amostras em verde e posteriormente são analisadas as amostras cozidas com respectivas comparações e discussão dos resultados obtidos.

4.1 Caracterização dos provetes em cru

Os resultados obtidos para o provete em cru são descritos abaixo. As dimensões e propriedades iniciais dos provetes estão compiladas na Tabela 5.

Os erros apresentados são erros estatísticos de desvio padrão à média de 10 amostras.

Tabela 5 Características físicas dos provetes em cru

P_i (g)	L_{seco} (mm)	D_{extseco} (mm)	ρ (g/cm ³)	σ (MPa)
22,0±0,06	128,0±0,2	11,0±0,04	1,80±0,01	2,3±0,2

4.1.1 Dilatometria

A análise dilatométrica realizada aos provetes em verde obteve o seguinte resultado.

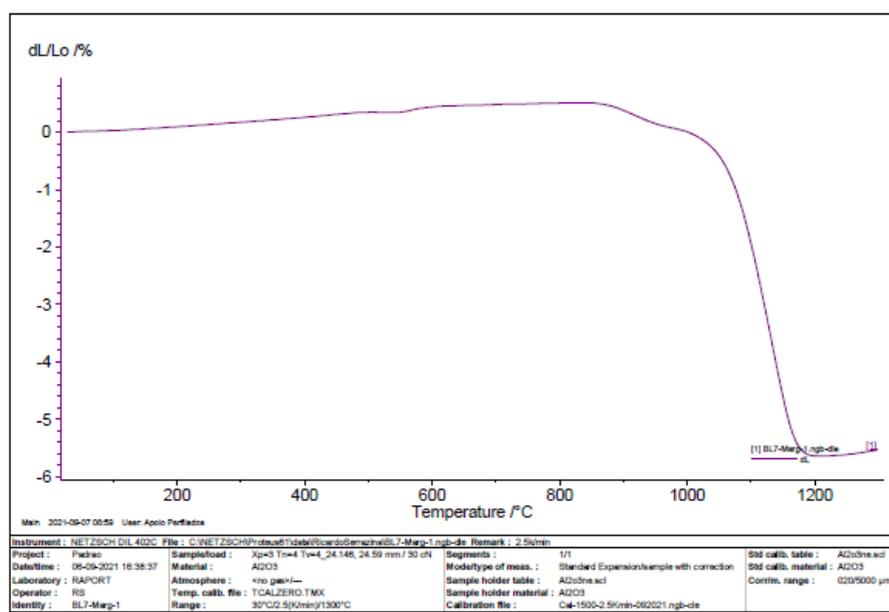


Figura 7 Resultado dilatometria

O gráfico mostra que a retração da amostra, devido à sinterização começa por volta dos 900°C, que está de acordo com os valores obtidos na figura 8.

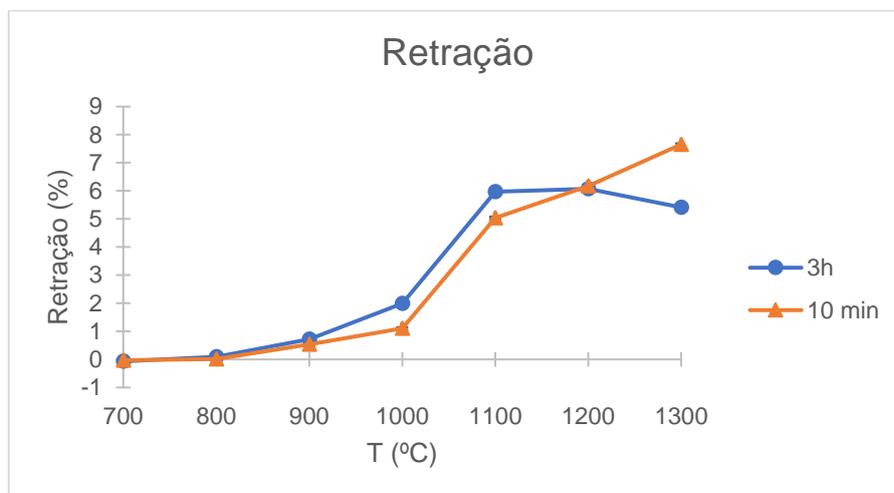


Figura 8 Resultado retração

A análise do gráfico da Figura 8 permite concluir que a retração aumenta com o incremento da temperatura de cozedura. A variação mais acentuada dá-se entre os 1000°C e os 1100°C. Temperaturas até 900°C não surtem efeitos significativos aumentando para temperaturas superiores. Para o caso das 3h os valores estabilizam a partir de 1100°C enquanto para 10 minutos o crescimento continua. Este resultado mostra-se benéfico em contexto industrial uma vez que quanto maior for a retração, melhores são as propriedades mecânicas esperadas como será demonstrado nos próximos capítulos.

4.1.2 Análise térmica diferencial e gravimétrica

Os processos térmicos associados à cristalização da fase vítrea começam a observar-se nas alterações na transferência de calor por volta dos 850°C, onde também é esperado um pico exotérmico acentuado no gráfico DTA devido à cristalização da cordierite [23].

Os resultados são apresentados na Figura 9.

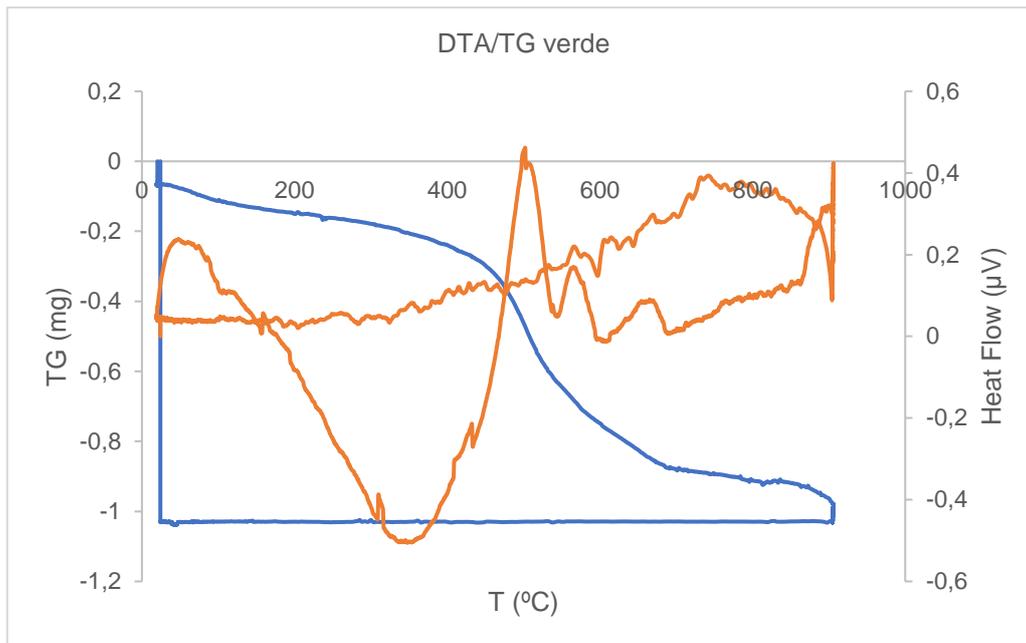


Figura 9 Análise térmica e gravimétrica da amostra verde

O primeiro pico endotérmico por volta dos 100°C é atribuído à perda de água adsorvida presente na amostra. O gráfico demonstra uma perda de massa inicial e constante até aos 400°C. O pico endotérmico a 500°C correspondente à rutura estrutural de aluminossilicatos (acompanhada pela correspondente perda de massa relativa à água estrutural). Entre os 850° e os 900°C é notório um pico exotérmico devido à cristalização da fase $MgAl_2O_4$ [51].

4.2 Caracterização física de provetes cozidos

As características físicas dos provetes cozidos são apresentadas na Tabela 6 assim como os respetivos desvios padrões. Os ensaios foram efetuados nos lotes considerados relevantes e foram submetidos aos mesmos as 10 amostras que compõem cada lote. Posteriormente, foi efetuada a média dos resultados e calculado o desvio padrão.

Tabela 6 Características físicas dos provetes cozidos

Lote	ρ (g/cm ³)	Absorção H ₂ O (%)	Porosidade (%)	σ (MPa)	Perda ao rubro (%)	Retração (%)
700°C, 3h	1,800±0,004	0,200±0,002	0,324±0,003	5,1±0,3	3,28±0,03	-0,07±0,04
700°C, 10min	1,800±0,005	0,200±0,002	0,325±0,003	4,9±0,2	3,34±0,02	-0,03±0,06
800°C, 3h	1,80±0,01	0,200±0,005	0,332±0,006	7,9±0,3	3,85±0,03	0,10±0,04
800°C, 10min	1,700±0,006	0,200±0,002	0,326±0,002	6,3±0,2	3,55±0,03	0,009±0,03
900°C, 3h	1,800±0,008	0,200±0,004	0,336±0,006	14,1±0,5	4,35±0,01	0,71±0,05
900°C, 10min	1,800±0,004	0,200±0,003	0,331±0,006	12,8±0,8	4,17±0,04	0,54±0,04
1000°C, 3h	1,900±0,006	0,200±0,003	0,303±0,005	37±3	4,43±0,03	2,00±0,05
1000°C, 10min	1,800±0,008	0,200±0,003	0,328±0,004	21,6±0,7	4,34±0,03	1,10±0,05
1100°C, 3h	2,300±0,004	0,055±0,001	0,125±0,003	104±6	4,56±0,01	5,96±0,06
1100°C, 10min	2,20±0,02	0,087±0,003	0,188±0,006	82±6	4,54±0,02	5,04±0,04
1200°C, 3h	2,300±0,006	0,001±0,004	0,0026±0,0001	103±4	4,61±0,02	6,07±0,07
1200°C, 10min	2,300±0,004	0,040±0,002	0,093±0,005	104±2	4,60±0,03	6,18±0,06
1300°C, 3h	2,30±0,07	0,0001±0,0001	0,0003±0,0001	103±9	4,61±0,02	5,41±0,06
1300°C, 10min	2,300±0,007	0,00002±0,00009	0,00005±0,0002	107,7±4,2	4,61±0,02	7,65±4,04

Na Figura 10 representa-se a densidade (azul), absorção de água (laranja) e porosidade (cinza) dos provetes após cozedura em função da respetiva temperatura de patamar. A figura a) mostra os resultados para o tempo de patamar de 3 horas e a b) para 10 minutos.

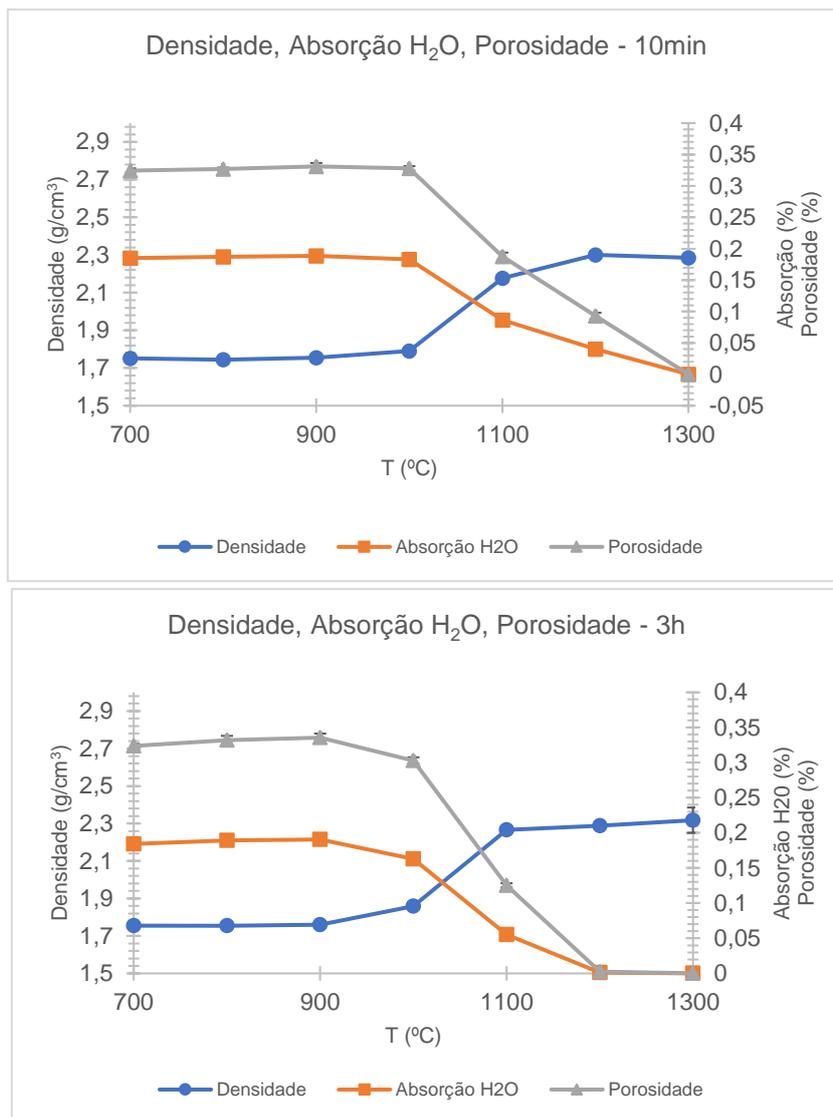


Figura 10 Resultados da densidade, porosidade e absorção de água dos provetes cozidos. A) tempo de patamar de 10 minutos. B) tempo de patamar de 3 horas.

Em termos de resistência mecânica, os resultados ilustram-se na Figura 11.

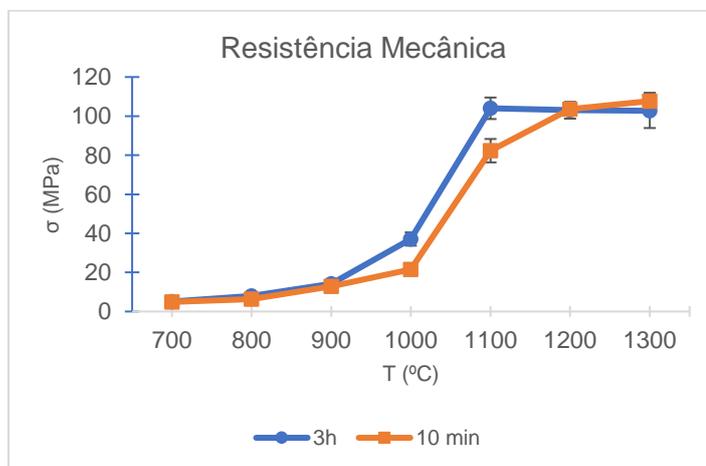


Figura 11 Resultados da resistência mecânica dos provetes cozidos

Não existem grandes variações dos valores de densidade e porosidade quando comparados com a literatura [30]. Em termos de resistência mecânica os valores obtidos são ligeiramente mais elevados, mas encontram-se na gama de valores previstos [30].

Tendo em conta o material estudado e a existência de porosidade fechada, já seria de esperar que os valores de porosidade fossem sempre superiores aos valores de absorção de água, o que é verificado.

A tendência seguida pela resistência mecânica está de acordo com os valores observados na retração evidenciando a formação de pescoços entre partículas, coalescência, eliminação de porosidade e crescimento de grão, fenómenos associados à sinterização [52].

Os valores de resistência mecânica demonstram um aumento acentuado entre os 1000° e os 1100°C devido ao aumento da densidade com conseqüente decréscimo da porosidade e absorção de água. É ainda demonstrado que para a temperatura de 1300°C a resistência mecânica após 10 minutos de forno ultrapassa o valor das 3 horas o que está de acordo com o esperado tendo em conta os resultados da retração obtidos onde a tendência observada é a mesma.

A absorção de água está diretamente relacionada com a porosidade aberta e, conseqüentemente, com a densificação do corpo cerâmico [53]. Conclui-se que a porosidade aberta não sofre variações significativas até aos 1000°C, sofrendo uma queda abrupta até 1100°C e diminuindo gradualmente até 1300°C. Concluindo que quanto maior a retração sofrida, maior será a resistência mecânica e menor será a absorção de água.

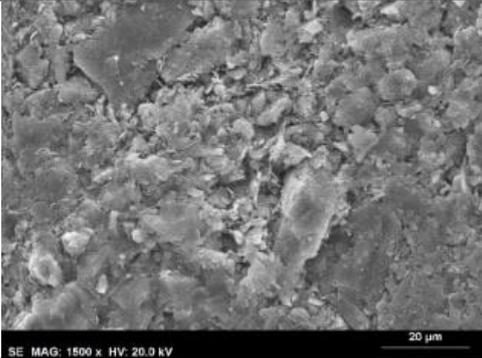
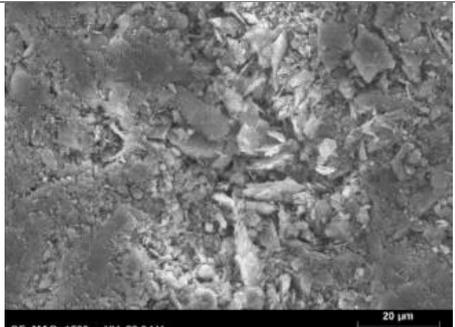
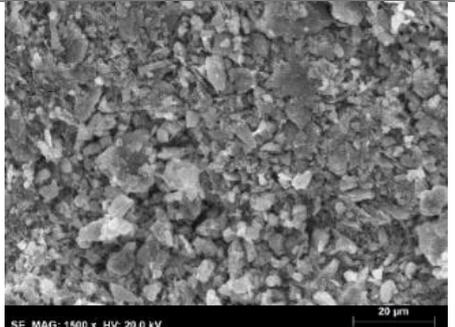
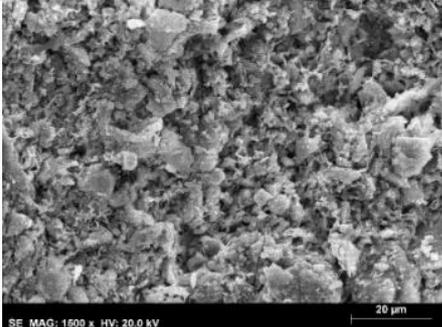
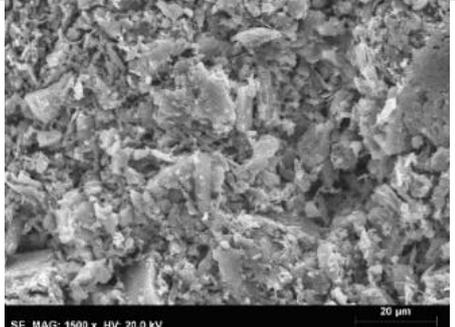
É de notar que os provetes não exibem uma perda ao rubro significativa, variando esta entre 3 e 4% (em massa). O aumento de 3 para 4% dá-se nos 900°C devido aos indícios iniciais da retração que sofre um aumento mais significativo com a temperatura (dos 1000°C para os 1100°C) tanto para os patamares de 3 horas como para os de 10 minutos, o que é justificado pela transformação numa morfologia mais compacta.

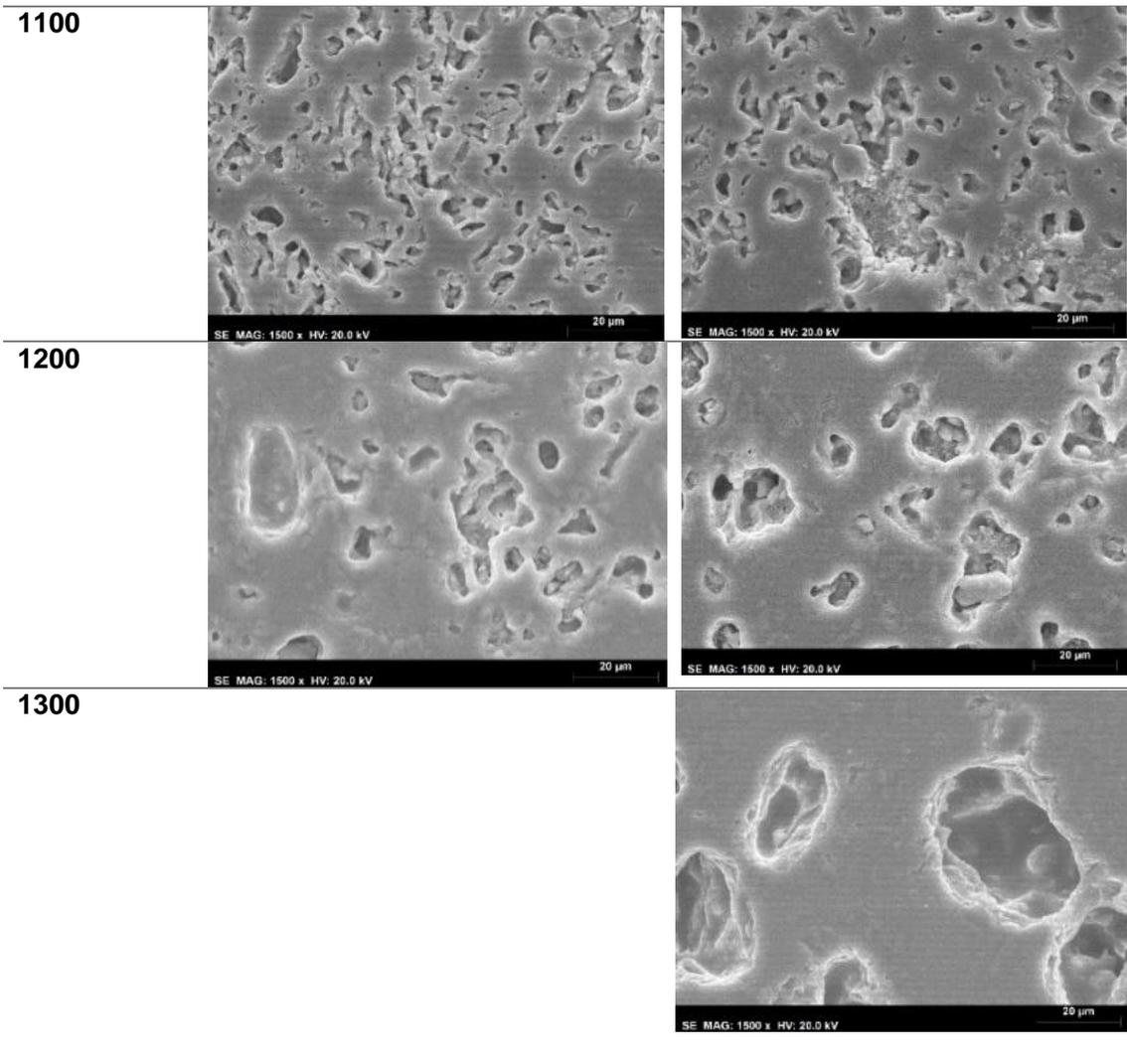
4.3 Caracterização estrutural e microestrutural

4.3.1 MEV (Microscopia eletrónica de varrimento)

Os resultados obtidos através da visualização no microscópio de varrimento são apresentados na Tabela 7 abaixo.

Tabela 7 Resultados MEV

Cru			
Tempo			
Temperatura (°C)	10 minutos	3 horas	
700			
900			
1000			



Os ciclos térmicos empregues entre 700° e 1000°C de temperatura máxima não provocaram densificação significativa, como apresentado anteriormente na Tabela 6. Os valores de densidade variam entre 1,7 g/cm³ e 1,9 g/cm³, a porosidade ronda os 0,3% e a absorção de água mantém-se nos 0,2%.

Um incremento de 100°C na temperatura (de 1000°C para 1100°C) resultou, tanto para patamares de 3 horas como de 10 minutos, numa microestrutura completamente distinta, com valores de densidade superiores e porosidade e absorção de água inferior comparando com a gama de temperatura mais baixa, revelando o efeito da temperatura a este nível.

Ao aumentar a temperatura de patamar de 1100°C para 1200°C e, posteriormente, para 1300°C observou-se uma diminuição no número de poros presente e um aumento no tamanho dos mesmos. Para esta gama de temperaturas não houve variação significativa da densidade com valores entre 2,18 g/cm³ e 2,32 g/cm³. Por outro lado, notou-se o efeito do parâmetro tempo nos valores de porosidade e absorção de água, como já referido.

O primeiro estágio da sinterização começa a surtir sinais entre os 900°C e os 1000°C com a coalescência de partículas e a formação de colos/pescoços.

Entre 1000° e 1100°C é quando se dá a maior alteração que advém de dois fenômenos: i) o segundo estágio de sinterização no estado sólido e ii) a sinterização assistida por fase líquida evidenciando o papel dos fundentes normalmente presentes nestas composições.

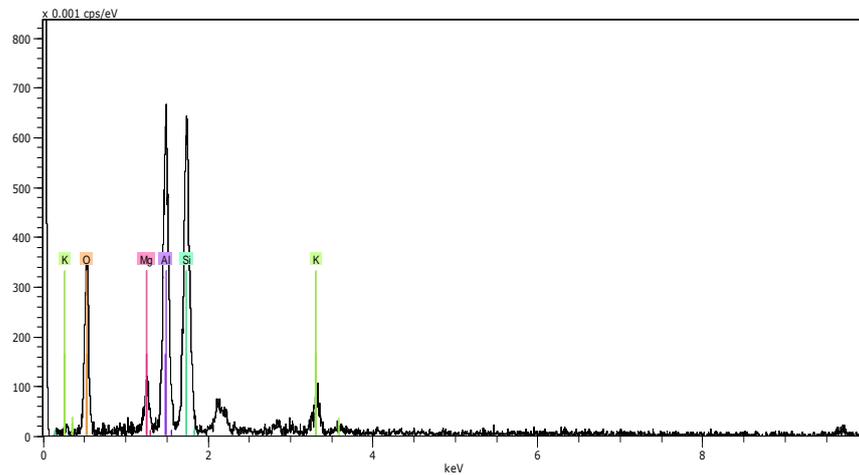
Acima dos 1200°C existe o crescimento de grão e a coalescência de poros correspondente ao terceiro estágio da sinterização.

4.3.2 EDS (Espectroscopia de dispersão de energia)

Os resultados obtidos encontram-se na tabela 8 abaixo apresentada.

Tabela 8 Resultados EDS

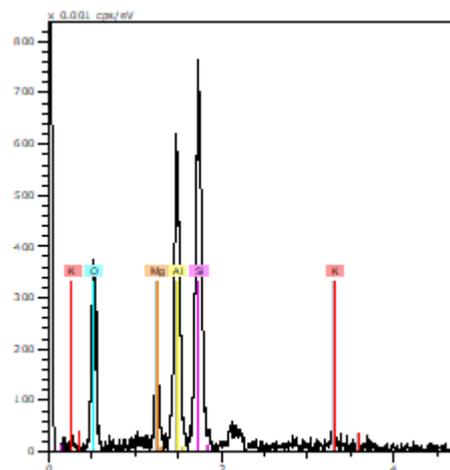
Cru



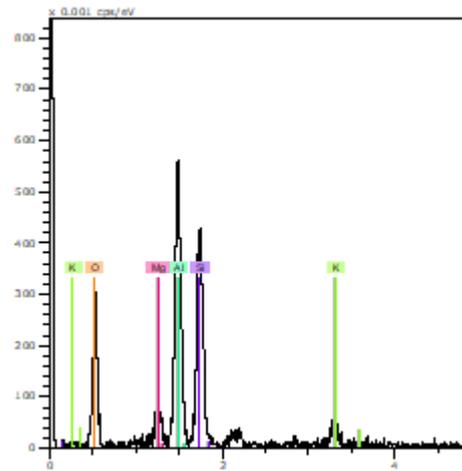
Tempo

Temperatura (°C)
10 minutos
700

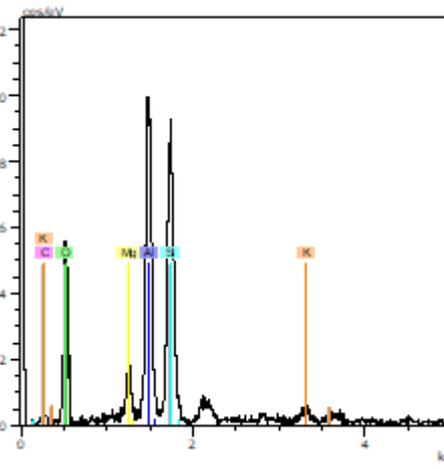
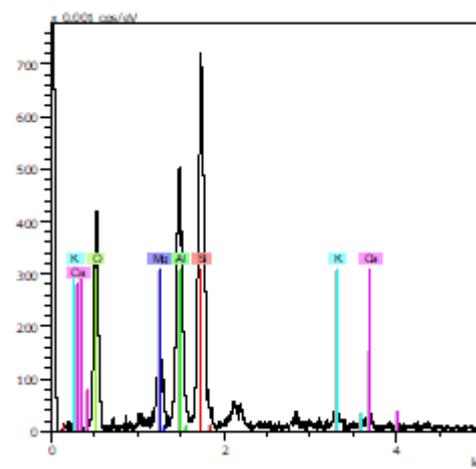
3 horas



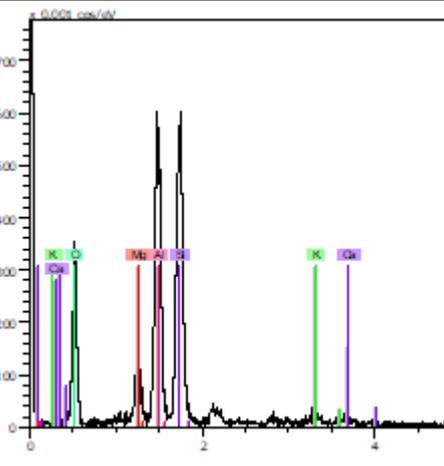
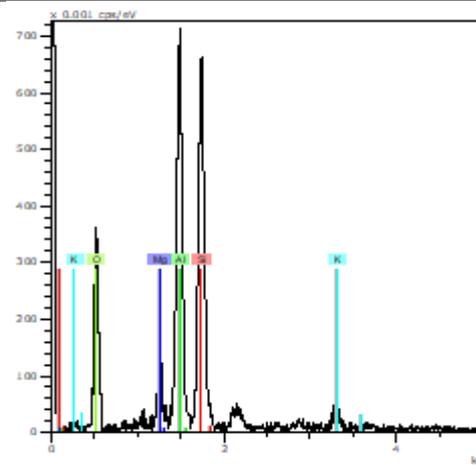
900



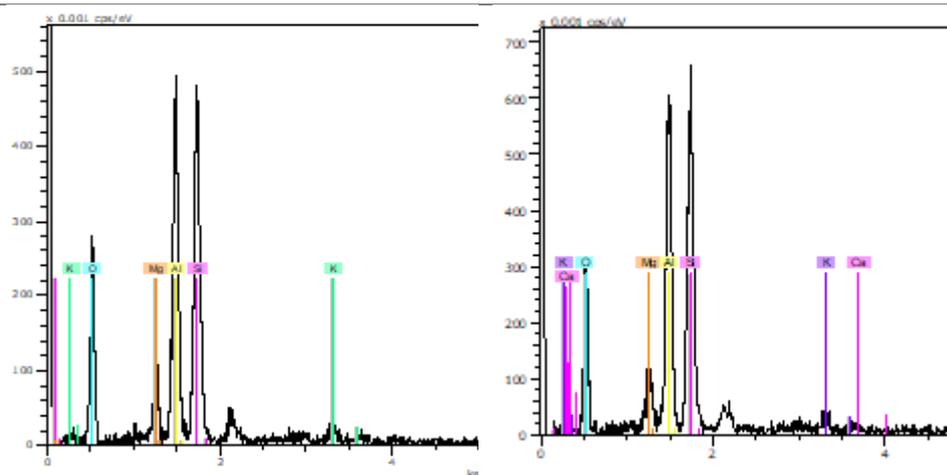
1000



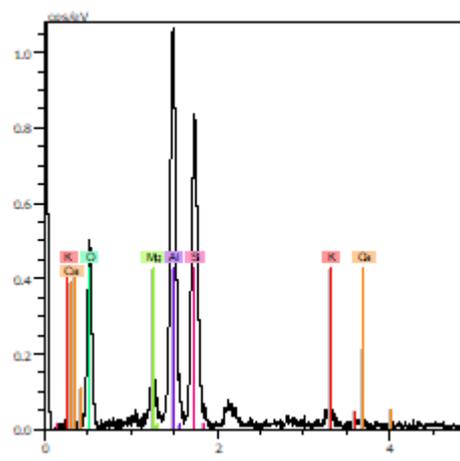
1100



1200



1300



Os rácios mais relevantes dos resultados obtidos pela análise encontram-se na Figura 12.

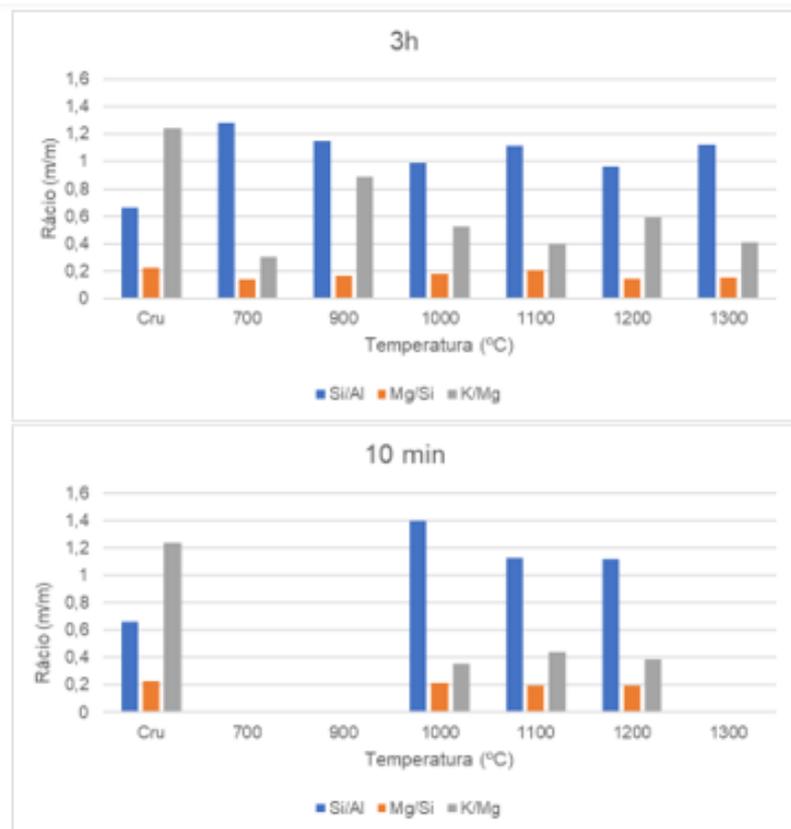


Figura 12 Resultados EDS

Como seria de esperar, tendo em conta a composição da amostra, os elementos, Silício, Alumínio, Magnésio e Potássio estão presentes em todas as amostras ainda que em rácios diferentes.

A alteração na quantidade e, conseqüentemente, dos rácios dos diferentes elementos deve-se, maioritariamente às decomposições com o aumento da temperatura e devido às reações químicas que ocorrem durante o processo de cozedura.

O rácio Si/Al sofre a maior alteração estando em maior quantidade na temperatura de 1000°C ao aumentar o tempo de sinterização de 10 minutos para 3 horas que é explicado pelo aparecimento de cordierite no patamar das 3 horas que é inexistente no patamar dos 10 minutos.

4.3.3 DRX (Difração de raios-X)

Os dados exibidos neste ensaio são padrões de difração de raios-x em função de 2teta, onde teta é o ângulo da radiação incidente. Na Figura 13 apresenta-se os resultados obtidos neste ensaio. A tabela 8 é indicativa da nomenclatura usada para identificar as fases presentes. É visível uma evolução nas fases presentes em função do tempo e da temperatura do patamar.

Como seria de esperar, na amostra em verde temos a presença de talco e clinoclóro já que a amostra ainda não foi submetida a altas temperaturas. Posto isto, em todas as amostras levadas ao forno já não foi identificada a presença de clinoclóro e apenas uma quantidade muito reduzida de talco ainda foi possível identificar para 700°C e cuja decomposição começa por volta dos 800°C com a formação de sílica amorfa [54]. Temperaturas de 1000°C causaram a desidroxilação completa do Talco.

O aparecimento de Opal começa a ser visível para os 1100°C devido à transformação de sílica amorfa nesta fase [54].

Dá-se o aparecimento de microclino nas amostras sinterizadas a 700, 900 e 1000°C que deixa de estar presente para temperaturas de 1100°C aquando do aparecimento da cordierite.

Em todas as amostras cozidas identifica-se mulite e corindo sendo que o quartzo desaparece completamente a 1300°C.

4.4 Efeito de temperatura de patamar

É esperado que um aumento da temperatura do patamar resulte em valores de densidade maiores, porosidade inferior e, conseqüentemente menor absorção de água.

Na Tabela 9 encontram-se (de forma reduzida) os resultados obtidos até este ponto.

Tabela 10 Resumo de todos os dados obtidos até então e fases presentes

Tempo	Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³)	Porosidade (%)	Absorção H ₂ O (%)	RM (MPa)	Fases
10min	1000	1,8	0,30	0,20	21,6	Q, M, C, O, Mc
	1100	2,2	0,20	0,09	82,3	Q, M, C, O, Mc
	1200	2,3	0,09	0,04	103,6	Cd, M, C
3h	700	1,8	0,30	0,20	5,1	N, T, C, Q, M, Mc
	900	1,8	0,30	0,20	14,1	M, Q, O, C, Mc
	1000	1,9	0,30	0,20	37,1	M, Q, O, C, Mc
	1100	2,3	0,10	0,06	104	Cd, M, Q, C
	1200	2,3	0,001	0,003	103	Cd, C, S, M
	1300	2,3	0,0003	0,0001	102,8	Cd, M, C

Na Tabela 10 é apresentada uma análise em termos percentuais da variação da resistência mecânica com a temperatura do patamar.

Tabela 11 Variação da resistência mecânica com a temperatura

T (°C)	3h		10min	
	RM (MPa)	Variação (%)	RM (MPa)	Variação (%)
700	5,1		4,9	
800	7,9	+ 54,9	6,3	+ 28,6
900	14,1	+ 78,5	12,8	+ 103,2
1000	37,1	+ 163,1	21,6	+ 68,8
1100	104	+ 108,3	82,3	+ 281,0
1200	103	- 0,96	103,6	+ 25,9
1300	102,8	- 0,19	107,7	+ 4,0

É notório que o maior aumento da resistência mecânica acontece dos 1000°C para os 1100°C tanto para patamares de 3 horas como para patamares de 10 minutos. Até aos 1000°C e após os 1100°C também existe um aumento, mas mais gradual e não tão acentuado. Isto deve-se à transformação da morfologia numa de maior densidade e menos porosa que resulta neste aumento.

Para os patamares de 700°, 800° e 900°C não houve variação significativa nos valores de densidade e, conseqüentemente, na porosidade e absorção de água.

Para um mesmo tempo de patamar, a maior variação dos parâmetros estudados é verificada dos 1000° para os 1100°C onde a densidade passa de 1,9 para 2,3 g.cm⁻³ para patamares de três horas e há uma queda na absorção de água e na porosidade com os valores a descer de 0,2 para 0,055% e de 0,303 para 0,125% respetivamente. Para 10 minutos, observa-se o mesmo padrão: a densidade aumenta de 1,8 para 2,2, a absorção de água diminui de 0,2 para 0,09% e a porosidade de 0,3% para 0,2%.

De uma maneira geral, com o aumento da temperatura, observa-se uma diminuição nos valores de porosidade e de absorção de água. Por outro lado, os valores de densidade mantiveram-se relativamente constantes. Esta verificação vai de encontro com a literatura uma vez que, com o aumento da temperatura, é esperada uma diminuição destes dois parâmetros [24]. Os valores relativamente constantes da densidade devem-se ao facto de a porosidade não desaparecer completamente com o incremento da temperatura [30]. Para temperaturas inferiores a 900°C e superiores a 1100°C evidenciam-se variações pouco significativas da percentagem de absorção de água com a variação da temperatura.

Os valores de resistência mecânica vão de encontro ao previsto, seguindo a tendência da densidade, aumentando quando esta aumenta e estabilizando nas mesmas temperaturas. É de notar o aumento acentuado entre os 1000°C e os 1100°C devido à retração sofrida a estas

temperaturas e ao aumento da densidade visível também nesta gama de temperaturas.

É notório um aumento acentuado no valor da resistência mecânica ao aumentar a temperatura do patamar de 1000° para 1100°C tanto para patamares de 3 horas como para patamares de 10 minutos. Com base nos cálculos efetuados obtém-se um aumento de 108% (de 37,1 MPa para 104 MPa) para o patamar de 3 horas e de 281% (de 21,6 MPa para 82,3 MPa) para o patamar de 10 minutos. A menor variação ocorre a partir dos 1100°C onde esta é praticamente nula para ambos, mas principalmente para tempos de 3 horas até atingir os 1300°C. O maior valor (107,7 MPa) foi obtido para o ciclo de cozedura a 1300°C durante 10 minutos enquanto o menor valor (4,9 MPa) foi obtido para a temperatura de 700°C durante 10 minutos.

O processo de fratura depende da microestrutura formada durante a sinterização. Uma leitura do gráfico da resistência mecânica apresentado na Figura 13 permite identificar que a resistência à fratura aumenta com o aumento da temperatura de sinterização. Este aumento dá-se de forma gradual para temperaturas entre os 700° e os 1000°C e os 1100° e os 1300°C que pode ser explicado devido à formação de maior quantidade de fase vítrea para temperaturas mais elevadas [53] e evidenciado pela presença da “bossa” na difração de raios-X da Figura 14 característica desta fase amorfa cujo tamanho aumenta com o aumento da temperatura de sinterização.

Para temperaturas de 1200°C e 1300°C é visível um pequeno aumento na quantidade de cordierite, mas a diferença não é significativa. A morfologia também se mantém semelhante como é observado pelos resultados obtidos pelo MEV.

Concluindo, a temperatura do patamar surte maior efeito na transição dos 1000°C para os 1100°C onde se dão as maiores alterações estruturais e, conseqüentemente, na retração, densificação, resistência mecânica, porosidade e absorção de água.

4.5 Efeito de tempo de patamar

As variações de densidade com os diferentes tempos do patamar são apresentadas na Figura 14.

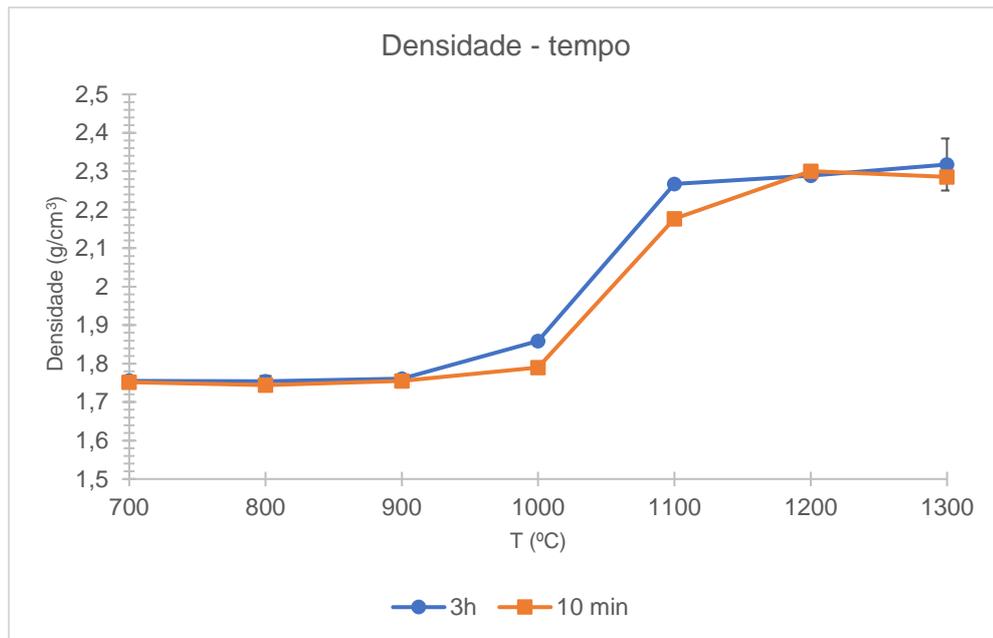


Figura 14 Evolução da densidade com o tempo do patamar

Até aos 1000°C não se observou qualquer variação significativa da densidade para qualquer um dos patamares. Os valores de densidade variam entre 1,8 e 1,9 para patamares de 3 horas e rondam 1,8 g.cm⁻³ para dez minutos. Entre 1000° e 1100°C verifica-se um aumento de 0,4 g.cm⁻³ e entre 1000° e 1200°C de 0,5 para três horas e 10 minutos respetivamente. Os valores estabilizam novamente para três horas entre 1100° e 1300°C com valores a rondarem os 2,3 g.cm⁻³ e a variar entre 2,2 e 2,3 g.cm⁻³ para tempos de 10 minutos.

Estas variações vão surtir efeitos ao nível da porosidade e da absorção de água como mostrado na Figura 15.

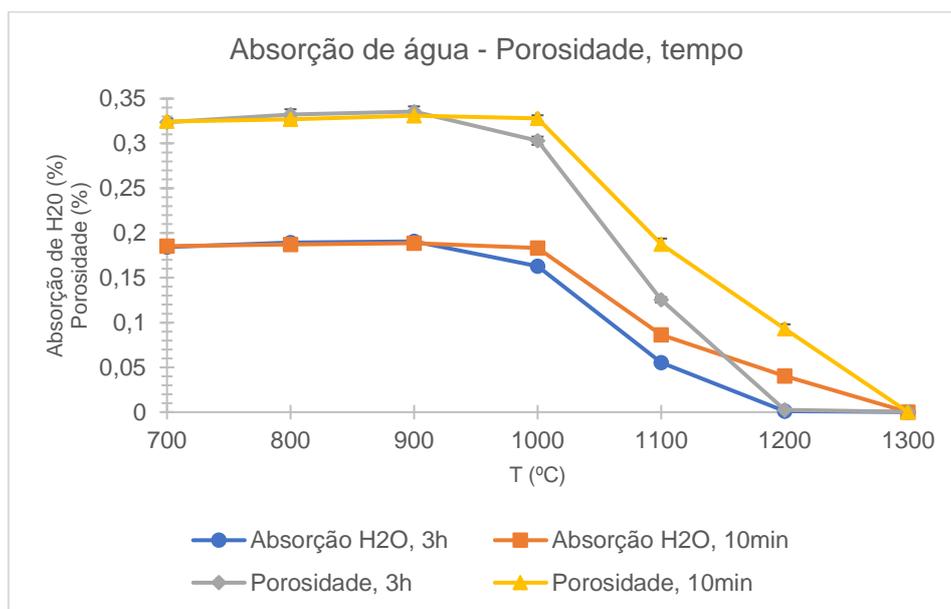


Figura 15 Variação da porosidade e absorção de água com o tempo do patamar

É observada uma diminuição da porosidade e absorção de água inversamente com a densidade como seria de esperar.

É visível que, para tempos de três horas, tanto a porosidade como a absorção de água não sofrem variações significativas para temperaturas até 900°C com os valores a rondar os 0,3% e os 0,2% respetivamente. Entre 900° e 1000°C verificou-se uma ligeira descida de 0,336 para 0,303% da porosidade e de 0,191 para 0,163% na absorção de água. Existe uma queda abrupta nestes valores entre 1000° e 1200°C passando de 0,2 para 0,001% de absorção de água e de 0,3% para 0,003% de porosidade. Até aos 1300°C não se verifica variação significativa de nenhuma das variáveis com variação de 0,002% de porosidade e de 0,001% de absorção de água.

Para 10 minutos a tendência foi semelhante. Entre 700°C e 1000°C não existe variação significativa nem na absorção de água nem na porosidade com valores de 0,2% e de 0,3% respetivamente. A queda abrupta dá-se entre os 1000° e os 1300°C em que a absorção de água passa de 0,2000 para 0,00002% e a porosidade de 0,30000% para 0,000054%.

Neste caso, o tempo exerce um efeito significativo a partir dos 1000°C onde, apesar dos valores iniciais muito semelhantes, tempos de 3 horas resultam em valores de porosidade e absorção de água menores quando comparados com os resultados obtidos para os 10 minutos tal como pode ser observado na Figura 15.

Os valores de resistência mecânica apresentados na Tabela 12 abaixo mostram que, **para uma mesma temperatura**, a maior variação dá-se para os 1000°C (já observado no gráfico da Figura 13 onde, uma diminuição de três horas para 10 minutos provocou uma queda na resistência mecânica de 42% (de 37,1 MPa para 21,6 MPa).

Tabela 12 Variação da resistência mecânica com o tempo

T (°C)	RM (MPa)		
	3h	10min	Variação (%)
700	5,1	4,9	- 3,9
800	7,9	6,3	- 20,3
900	14,1	12,8	- 9,2
1000	37,1	21,6	- 41,8
1100	104	82,3	- 20,9
1200	103	103,6	+ 0,58
1300	102,8	107,7	+ 4,77

Abaixo encontra-se um resumo de todos os dados obtidos de maneira a comparar com as fases presentes.

Tabela 13 Valores agrupados por tempo e principais fases presentes

Temperatura (°C)	Tempo	Densidade (g/cm ³)	Porosidade (%)	Absorção H ₂ O (%)	RM (Mpa)	Fases
1000°C	10min	1,79	0,33	0,18	21,6	Q, C, M
	3h	1,86	0,30	0,16	37,1	M, Q, C
1100°C	10min	2,18	0,19	0,086	82,3	M, Q, C
	3h	2,27	0,13	0,055	104	Cd, Q, C, M
1200°C	10min	2,30	0,093	0,04	103,6	Cd, C, M
	3h	2,29	0,011	0,0026	103	Cd, C, S
1300°C	10min	2,28	0,00005	0,00002	107,7	---
	3h	2,32	0,00027	0,00012	102,8	Cd, M, C

Uma análise dos resultados da difração de raios-x mostra que o tempo exerce um papel crucial dos 1000° para os 1100°C onde, para patamares de 3 horas se dá o aparecimento de cordierite, ao contrário dos 10 minutos onde esta não é observada.

Os resultados da difração de raios-X evidenciam que o tempo exerce uma maior influência entre os 1000° e 1100°C no patamar de 3 horas, onde a fase em maioria passa a ser a cordierite explicando a mudança brusca nas propriedades obtidas. A existência de quartzo, mulite e corindo continua muito presente em ambos os tempos. O aparecimento de cordierite para 3 horas explica a diferença de 21% na resistência mecânica enquanto a variação na densidade é apenas 4%.

Para 1200°C, o tempo tem efeitos ao nível da porosidade e absorção de água onde as 3 horas resultam em valores muito próximos de zero enquanto para 10 minutos ainda se nota a presença dos mesmos (Figura 16 e a Tabela 13). Ao atingir os 1300°C, o tempo já não surte efeitos uma vez que os valores se encontram todos muito próximos de zero.

5. Conclusão

5.1 Conclusões Gerais

Temperaturas mais elevadas promovem a cristalização da cordierite assim como a formação da fase vítrea que resulta num aumento da densificação.

Os ciclos térmicos empregues entre 700°C e 1000°C não provocam densificação significativa das amostras.

Um aumento da temperatura de sinterização dos 1000°C para os 1100°C provoca uma variação que resulta numa morfologia completamente diferente (enquanto até aos 1000°C os resultados são semelhantes), um aumento significativo na retração, resistência mecânica, uma diminuição acentuada na porosidade e absorção de água e um ligeiro aumento na densidade.

Para temperaturas até 1000°C, a temperatura e o tempo não exercem efeitos significativos ao nível da densidade, porosidade e absorção de água. A morfologia é semelhante nesta gama de temperaturas mostrando uma distribuição heterogénea dos grãos.

Os processos térmicos associados à cristalização da fase vítrea começam a observar-se por volta dos 850°C. A retração da amostra, devido à sinterização começa por volta dos 900°C aumentando com o incremento da temperatura. A variação mais acentuada acontece dos 1000° para os 1100°C devido à formação de uma morfologia mais compacta onde se verificaram as maiores diferenças de densidade, porosidade e absorção de água.

Com o aumento da temperatura, a tendência seguida pela resistência mecânica está de acordo com os valores observados na retração, caracterizados por um aumento acentuado da densidade e uma redução da porosidade e absorção de água entre os 1000° e os 1100°C. Esta tendência vem evidenciar fenómenos associados à sinterização como formação de pescoços entre partículas, coalescência, eliminação de porosidade e crescimento de grão.

Para temperaturas mais elevadas (entre 1100°C e 1300°C) o tempo exerce um efeito maior nas propriedades estudadas ao contrário da temperatura cujas diferenças observadas não são significativas.

Os resultados de resistência mecânica obtidos mostram que o tratamento térmico efetuado resulta num aumento significativo desta a partir dos 1000°C e até aos 1100°C concluindo-se que o material retém a sua integridade estrutural podendo por isso ser utilizado a temperaturas superiores à temperatura de cristalização.

Os primeiros sinais da sinterização começam a aparecer entre os 900° e os 1000°C com a coalescência de partículas e formação de pescoços. Entre 1000° e 1100°C surgem os efeitos do segundo estágio de sinterização no estado sólido e a sinterização assistida por fase líquida. Acima de 1200°C dá-se o crescimento de grão e a coalescência de poros, o que corresponde ao terceiro estágio da sinterização.

O aparecimento de cordierite dá-se inicialmente para os 1000°C apenas para tempos de 3 horas indicando que, para esta temperatura, o tempo exerce um efeito crucial na cristalização da cordierite explicando a diferença de 21% na resistência mecânica quando a variação da densidade é apenas de 4%. Para temperaturas superiores esta está presente tanto para patamares de 10 minutos como para patamares de 3 horas. A fase amorfa começa a ser visível para os 900°C aumentando com o aumento da temperatura. A presença de Talco deixa de existir completamente para temperaturas de 800°C aquando da sua decomposição com a formação de sílica amorfa. Em todas as amostras mulite e corindo estão presentes.

5.2 Trabalho futuro

De maneira a perceber melhor o comportamento do material estudado é sugerido ADT/TG aos provetes cozidos a temperaturas superiores às que foram estudadas. Neste trabalho não foi possível ir acima dos 900°C pelo que apenas foi mostrado e analisado até temperaturas de 900°C. Uma análise a temperaturas superiores mostrará processos que poderão ser importantes para perceber melhor as variações existentes.

Uma outra sugestão passa por realizar ensaios ao choque térmico.

Uma vez que apenas uma composição foi estudada, seria interessante variar alguns parâmetros desta de maneira a verificar os efeitos que surtiria ao nível dos ensaios efetuados.

A posição dos provetes no forno também seria um parâmetro que poderia surtir resultados interessantes de serem avaliados.

6. Bibliografia

- [1] "O que é uma cerâmica técnica?", Netinbag.com, 2022. [Online]. Available: <https://www.netinbag.com/pt/science/what-is-a-technical-ceramic.html>.
- [2] SACMI, Applied ceramic technology, 2002, vol. 1
- [3] D. Dias and F. A.C. Oliveira, Cerâmicos técnicos: materiais que vale a pena conhecer. 2018
- [4] F.A.C. Oliveira, J.C. Fernandes (2002), Mechanical and thermal behaviour of cordierite-zirconia composites, *Ceramics International*, 28 (1) 79-91
- [5] A.V. Stolyarova, S. I. Lopatin, O. B. Fabrichnaya. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2011.
- [6] R. Goren, H. Gocmez, C Ozgur, *Ceram. Int.*, 2006
- [7] S. ceramics, "Sintered ceramics", Final-materials.com, 2022. [Online]. Available: <https://www.final-materials.com/gb/212-sintered-technical-ceramics>. [Accessed: 15- May- 2022]
- [8] M.A. Camerucci, G. Urretavizcaya, A.L. Cavalieri "Sintering of Cordierite Based Materials", *Ceram. Int.* 29 pp.159-168, 2003
- [9] W.M. Carty, U. Senapati (1998), Porcelain - raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior, *Journal of the American Ceramic Society*, 81 (1) 3-20.
- [10] APICER, "A Cerâmica Portuguesa em Números," pp. 1–23, 2019.
- [11] PwC. "Capacitação da indústria da Cerâmica Portuguesa - Um cluster, uma estratégia, mercados prioritários". 2016
- [12] R. Morrell (1985), Handbook of properties of technical and engineering ceramics. Part 1: An introduction for the engineer and designer, Her Majesty's Stationary Office, London, UK.]
- [13] R. Stevens (1986), Zirconia and zirconia ceramics, Publication No. 113, Magnesium Elektron Ltd., Manchester, UK
- [14] M. Carruth, D. Baxter, F.A.C. Oliveira, K. Coley (1998), Hot-corrosion of silicon carbide in combustion gases at temperatures above the dew point of salts, *Journal of the European Ceramic Society*, 18 (16) 2331-2338
- [15] V.A. Izhevskiy, L.A. Genova, J.C. Bressiani, A.H.A. Bressiani (2000), Silicon carbide - Structure, properties and processing, *Cerâmica*, 46, nº. 297 (DOI: 10.1590/S0366-69132000000100002)
- [16] F.L. Riley (2000), Silicon nitride and related materials, *Journal of the American Ceramic Society*, 83 (2) 245–265
- [17] F.A.C. Oliveira, P. Tambuyser, D.J. Baxter (2000), The microstructure of an yttria-doped hot-pressed silicon nitride, *Ceramics International*, 26 (6) 571-578.

- [18] H.M. Lee, K. Bharathi, D.K. Kim (2014), Processing and characterization of aluminum nitride ceramics for high thermal conductivity, *Advanced Engineering Materials*, 16 (16) 655-669
- [19] F.Thévenot (1990), Boron carbide - A comprehensive review, *Journal of the European Ceramic Society*, 6 (4) 205-225
- [20] S.H. Knickerbocker, A.H. Kumar, L.W. Herron, "Cordierite Glass – Ceramics for ceramic Packaging", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 72 pp.90-95, 1993
- [21] R. Bejjajoui, A. Banhammou, L.Nibou, B. Tanouti, J. P. Bonnet, A. Yaacoubi, A. Ammar, "Synthesis and characterization of cordierite ceramic from Moroccan stevensite and andaluzite", *Applied Clay Science* 49 pp.336-340, 2010
- [22] F.A.C. Oliveira, A. Ferreira, J.R. Domingues, J.C. Fernandes, D. Dias (2010). The role of talc in preparing steatite slurries suitable for spray-drying, *International Journal of Materials Research*, 101 (10) 1272-1280
- [23] P. Rohan, K. Neufuss, J. Matějček, J. Dubský, L. Prchlík and C. Holzgartner, "Thermal and mechanical properties of cordierite, mullite and steatite produced by plasma spraying", *Ceramics International*, vol. 30, no. 4, pp. 597-603, 2004.
- [24] F.A.C. Oliveira, H. Reboredo, J.C. Fernandes (2016), Dynamic fatigue behaviour of a steatite ceramic, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 47 (9) 797–807.
- [25] H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann (2008), Structure and properties of mullite - A review, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2) 329-344.
- [26] P. Ramaswamy, S. Seetharamu, K.B.R. Varma, K.J. Rao, "Thermal Shock characteristics of plasma sprayed mullite coatings", *J. Therm. Spray Technol.* Vol.7, no.4, pp. 497-504, 1998
- [27] H. Schneider, E. Eberhard, "Thermal Expansion of mullite", *J. Am. Ceram. Soc.* Vol.73, no.7, pp.2073-2076, 1990
- [28] A. David, "Encyclopedia of Geology (Second Edition)", vol.1, 2021
- [29] M Rundans et al 2016 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 123 0102042
- [30] F. A. C. Oliveira, J. C. Fernandes, J. Schmitt, L. G. Rosa, "Fracture Toughness of Dense Cordierite: Syntering Cycle Effect", *Materials Science Forum*, 2013
- [31] C. F. Yang, "The Effect of Bi₂O₃ on the dielectric characteristics of CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ glass ceramics", *J. Mater. Sci.* 15, pp.1618-1620, 1996
- [32] S. Lo, C. Yang, "The sintering characteristics of Bi₂O₃ added Cao-Al₂O₃-MgO-SiO₂ glass poder", *Ceram. Int.* vol.24, pp.139-144, 1998
- [33] Kondo K, Okuyama M, Shibata Y. "Advances in ceramics", Blum JB, Cannon R, editors. Ohio: The American ceramic society, Inc. Vol. 19. 1986

- [34] Dordevic N, Obradovic N, Kosanovic D, et al. "Sintering of cordierite in the presence of MoO₃ and crystallization analysis". *Sci Sinter*. Vol.46, no.3, pp.307–313, 2014
- [35] D. Spor, H. Schmidt, "Synthesis of mullite and cordierite powders by sol-gel process and their sintering behaviour", G. de With, R.A. Terstra, R. Metszlaar (Eds.), *Euroceramics, Processing of Ceramics*, Elsevier Applied Science V1, pp.1120-1124, 1989
- [36] M.G.M.U. Ismail, H.Tsunatori, Z. Nakai, "Preparation of mullite cordierite composite powders by the sol-gel method: its characteristics and sintering", *J. Am.Ceram.Soc.* vol.73, no.3, pp.537-543, 1990
- [37] M. Awano, H. Takagi, Y. Kuwahara, "Grinding effects on synthesis and sintering of cordierite", *J. Am. Ceram. Soc.* Vol.75 no.9, pp.2535-2540, 1992
- [38] R. Gopi Chandran, K.C.Patil, "Combustion synthesis, characterisation, sintering and microstructure of cordierite", *J. Br. Ceram. Trans.* Vol.92 no.6, pp. 239-245, 1993
- [39] "Cordierite Dense and Porous – Vicar SA", *Vicar-sa.es*, 2022. [Online]. Available: <https://vicar-sa.es/en/portfolio/cordierite-dense-and-porous/>.
- [40] R. J. Beaks, R.L. Cook, "Low-Expansion Cordierite Porcelains", *J. Am. Ceram. Soc.* Vol.35 pp. 53-57, 1952
- [41] R. Novakovic, B. Radnovic, Z. Sotojiljkovic, V. Mikijelj, M. Susic, M.M. Ristic, *Interceram* vol.35, pp. 53-54, 1956
- [42] F.A.C. Oliveira e J. C. Fernandes *Ceram. Intern.*
- [43] S. Kumar, K. Singh and P. Ramachandrarao, "Synthesis of cordierite from fly ash and its refractory properties", *Journal of Materials Science Letters*, vol. 19, no. 14, pp. 1263-1265, 2000.
- [44] N. Obradovic, N. Dordevic, S.Filipovic, N. Nikolic, D.Kosanovic, M. Mitric, S. Markovic, V. Pavlovic, *Powder Technol.* 2013
- [45] A.T. Fonseca, *Tecnologia do processamento cerâmico*. Universidade Aberta, 2000.
- [46] P. Seabra, "Apontamentos da disciplina de Tecnologia Cerâmica," *Universidade de Aveiro*, 2021
- [47] B. Maria Foldvari, *Handbook of thermo-gravimetric system of minerals and its use in geological practice*, vol. 213, 2011
- [48] "Instituto Pedro Nunes", *lpn.pt*, 2022. [Online]. Available: <https://www.lpn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/7>.
- [49] "Archimedes' principle | Description & Facts", *Encyclopedia Britannica*, 2022. [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/Archimedes-principle>.
- [50] B. Maria Foldvari, *Handbook of thermo-gravimetric system of minerals and its use in geological practice*, vol. 213, 2011.

- [51] W. Denk and H. Horstmann, "Serial block-face scanning electron microscopy to reconstruct three-dimensional tissue nanostructure," *PLoS Biology*, vol. 2, no. 11, 2004.
- [52] A. Zaccaron, V. de Souza Nandi, M. Dal B' o, M. Peterson, E. Angioletto, and A. M. Bernardin, "Characterization and use of clays and argillites from the south of Santa Catarina State, Brazil, for the manufacture of clay ceramics," *Clay Minerals*, vol. 55, no. 2, pp. 172–183, 2020.
- [53] H. T. Roudouane, J. A. Mbey, E. C. Bayiga, and P. D. Ndjigui, "Characterization and application tests of kaolinite clays from Aboudeia (southeastern Chad) in fired bricks making," *Scientific African*, vol. 7, p. e00294, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00294>
- [54] Liu, X., Liu, X. & Hu, Y. Investigation of the Thermal Decomposition of Talc. *Clays Clay Miner.* 62, 137–144 (2014). <https://doi.org/10.1346/CCMN.2014.0620206>