

# EFEITO DA ADIÇÃO DE ÓXIDOS FUNDENTES SOBRE A SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DO SISTEMA $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

B.M. Savi<sup>a</sup>, E.C. dos Santos<sup>a</sup>, E. Uggioni<sup>a</sup>, A.M. Bernardin<sup>a,b</sup>

[amb@unesb.net](mailto:amb@unesb.net)

<sup>a</sup>Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Avenida Universitária 1105, Bairro Universitário, Criciúma, Santa Catarina, 88806-000, Brazil

<sup>b</sup>Tecnologia em Cerâmica, Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, Rodovia BR 101 km 163, Centro, Tijucas, Santa Catarina, 88020-000, Brazil

*A compreensão da evolução microestrutural das cerâmicas silicaluminosas em função das reações de óxidos fundentes com sílica e alumina e a sua correlação com as propriedades físico-mecânicas obtidas permite reduzir o tempo e a temperatura necessários para sinterizar um produto cerâmico. Neste trabalho foram utilizadas amostras de sílica, alumina e óxidos de sódio, cálcio, potássio e magnésio (45µm). As amostras foram adicionadas à sílica em frações de 10% segundo um planejamento fatorial fracionado  $2^{(5-2)}$ , sendo misturadas e homogeneizadas em moinho excêntrico de laboratório por 5min. As formulações foram secas (110°C, 24h) e então analisadas por dilatometria ótica (10°C/min). Percebe-se claramente a influência principalmente dos óxidos de sódio e potássio nas temperaturas e taxas de sinterização, com grande redução da temperatura de início de sinterização. É possível correlacionar o teor de cada óxido com a máxima taxa de sinterização, permitindo otimizar os sistemas a partir dos resultados do planejamento fatorial.*

Palavras-chave: cerâmica, microestrutura, sinterização, óxidos cerâmicos.

## 1. Introdução

Dentre as várias áreas de pesquisa, as matérias-primas têm destaque com relação à obtenção das propriedades dos materiais cerâmicos em função da microestrutura obtida, sendo um fator fundamental no projeto de componentes cerâmicos (FIORI et al., 1989; DONDI et al., 1995; BONFATTI et al., 1994). As matérias-primas utilizadas na fabricação de produtos cerâmicos tradicionais, como as porcelanas e os revestimentos cerâmicos, são basicamente argilas compostas por uma mescla natural de vários minerais argilosos (caulinita, montmorilonita, illita, clorita) acompanhados de componentes acessórios de natureza diversa (feldspatos, quartzo, carbonatos, óxidos, matéria amorfa, substância orgânica). As argilas são o componente majoritário de uma pasta cerâmica, tendo como funções o aporte de óxidos de silício e alumínio, que formarão a fase cristalina do material, além de terem comportamento plástico, facilitando a moldagem das peças e proporcionando a resistência mecânica necessária ao manuseio (REED, 1995). Porém, as matérias-primas naturais, como as argilas, feldspatos e minerais acessórios como talcos ou carbonatos normalmente são contaminadas na jazida ou durante processamento, resultando em produtos finais de menor qualidade. Outra enorme dificuldade do uso das matérias-primas naturais é o estudo da evolução da microestrutura dos produtos cerâmicos, pois todas são compostas por vários óxidos, dificultando o uso de diagramas de fase e assim a evolução microestrutural, o que impede a previsão e projeto das propriedades finais destes produtos.

Deste modo, o estudo do desenvolvimento de produtos cerâmicos a partir de matérias-primas puras de óxidos simples, como é o caso de sílica e alumina, permite o projeto e previsão de propriedades finais, objeto de estudo deste projeto. Os diagramas de equilíbrio de alumina-sílica mostram a existência de eutéticos a  $\sim 1.500^{\circ}\text{C}$  com a adição de 6% a 8% molar de alumina em sílica. São temperaturas bem mais elevadas que aquelas empregadas na fabricação dos produtos porcelânicos ( $\sim 1.200^{\circ}\text{C}$ ), porém os produtos a serem obtidos certamente terão propriedades mais nobres, como maior resistência à ataque químico por ácidos e bases, dureza superficial, resistência mecânica e ao desgaste, entre outras. Esta é uma alternativa para empresas que fabricam refratários, que poderiam assim fabricar placas cerâmicas refratárias para aplicações especiais, onde os requisitos de resistência mecânica e ao ataque químico não possam ser obtidos pelos produtos disponíveis atualmente no mercado.

Para isto é necessário um estudo mais aprofundado dos processos de sinterização a serem empregados e da evolução microestrutural que ocorre a partir destes processos, resultando nas propriedades desejadas para estes produtos. A porosidade é a fase que quase sempre está presente em cerâmicas preparadas por compactação de pós e tratamento térmico. Pode ser caracterizada pela fração volumétrica dos poros presentes e pelo seu tamanho, forma e distribuição comparada com outras fases. A quantidade de poros pode variar de zero a 90% do volume total; é uma medida fundamental, mas não é suficiente. Muitas propriedades são fortemente dependentes da forma e distribuição dos poros; por exemplo, a condutividade térmica varia com a porosidade entre amplos limites (HENCH e GOULD, 1971; FULRATH e PASK, 1976; KINGERY et al., 1976; DONDI et al., 1995; CHEUNG e DARVELL, 2002). Além da porosidade torna-se necessário determinar a quantidade, tamanho, forma e distribuição de outros componentes presentes para caracterizar completamente a microestrutura. Para composições multifásicas deve-se levar em conta a quantidade, distribuição e orientação das fases separadas. A estrutura mais comum é a de uma ou mais fases dispersas em uma matriz contínua. As fases podem estar orientadas segundo a mesma orientação da matriz, e em algumas cerâmicas são encontradas preferencialmente ao longo dos contornos de grão, contornos de subgrão, ou outros sítios preferenciais (DONDI et al., 1995; IQBAL e LEE, 1999; IQBAL e LEE, 2000; CHEUNG e DARVELL, 2002).

Outra importante informação obtida pela análise microestrutural são as quantidades relativas das fases presentes, que podem ser determinadas por técnicas convencionais de contagem de pontos ou análise linear, ou por técnicas computacionais de análise de imagem. Pelas técnicas convencionais (KINGERY et al., 1976), sabe-se que para uma amostra aleatória a fração volumétrica de uma fase é igual à fração da área seccionada por um plano aleatório que passa pela amostra, ou igual à fração linear da fase que intersecta uma linha aleatória desenhada através da amostra, ou ainda igual à fração de pontos aleatoriamente distribuídos ao longo de uma linha sobre uma área seccionada desta fase. Assim, usando-se técnicas de análise de fases pode-se obter não somente a fração volumétrica das fases presentes, mas também o tamanho e distribuição espacial das fases presentes (DONDI et al., 1995; IQBAL e LEE, 1999; IQBAL e LEE, 2000; CHEUNG e DARVELL, 2002).

## 2. Procedimento Experimental

Sílica, alumina e carbonatos de cálcio, sódio, magnésio e potássio foram utilizados como matérias-primas neste trabalho. Os carbonatos foram todos calcinados em suas respectivas temperaturas de descarbonatação para a obtenção dos óxidos puros, que então foram mantidos em recipientes herméticos para evitar contato com a umidade ambiente

Oito formulações com cinco fatores foram utilizadas segundo um planejamento experimental de misturas, tabela 1. Os fatores utilizados foram alumina, cal, potassa, soda e magnésia, todos adicionados em 10% em massa sobre a sílica. As formulações foram obtidas segundo o planejamento de misturas (tabela 1) estabelecido, sendo então homogeneizadas em um moinho excêntrico (100g, esferas de alumina, 30min, a seco) e então compactadas (25MPa, 9% umidade) em pequenos cilindros ( $\varphi=2\text{mm}$ ,  $h=2\text{mm}$ ) para o ensaio de dilatométrica ótica (MISURA,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Tabela 1. Planejamento experimental por misturas com cinco fatores

Ensaio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Tsint (°C)
1	0	0	0	10	10	920
2	10	0	0	0	10	1075
3	0	10	0	0	10	980
4	10	10	0	10	0	1062
5	0	0	10	10	0	950
6	10	0	10	0	10	995
7	0	10	10	0	0	1020
8	10	10	10	10	10	880

Para confirmação da composição química das formulações, amostras de todas as formulações foram analisadas por fluorescência de raios X (FRX, Philips PW2400, amostra fundida). Deve-se ressaltar que no planejamento experimental (tabela 1) o ensaio 8 é o ponto central do experimento.

### 3. Resultados e Discussão

A análise química das formulações é mostrada na tabela 2. Nesta, pode-se perceber variações na composição química em relação ao planejamento experimental, o que pode ser explicado pelo erro experimental associado à técnica de fluorescência de raios X, pois alguns óxidos são mais facilmente detectados que outros por esta técnica. Considerou-se que as variações na análise química não refletem variações grosseiras nas formulações, mas desvios de análise.

Tabela 2. Análise química das formulações, incluindo a sílica

Ensaio	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
1	88,0	0	0	0	5,7	6,3
2	85,0	7,4	0	0	0	7,6
3	84,8	0	8,0	0	0	7,2
4	78,0	9,4	7,3	0	5,3	0
5	84,9	0	0	8,4	6,7	0
6	81,0	7,1	0	7,0	0	4,9
7	82,9	0	8,9	8,2	0	0
8	72,4	7,5	5,2	6,2	4,3	4,4

A tabela 3 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a temperatura de máxima taxa de sinterização ( $T_{sint}$ , tabela 2) para o planejamento por misturas. A análise revela uma forte dependência linear dos fatores, com uma alta significância estatística ( $p=0,007$ , ou seja,  $\alpha=99,3\%$ ) e um excelente ajuste ao modelo linear ( $R^2 \sim 1$ ).

Tabela 3. ANOVA para a temperatura de máxima taxa de sinterização para o sistema estudado (°C)

Modelo	SQ <sub>efeito</sub>	gl <sub>efeito</sub>	MQ <sub>efeito</sub>	SQ <sub>erro</sub>	gl <sub>erro</sub>	MQ <sub>erro</sub>	F	p	R <sup>2</sup>
Linear	31770	5	6354	83,5	2	41,8	152,1	0,007	0,997
Total	31854	7	4551						

Onde: SQ representa as somas quadráticas, MQ as médias quadráticas, gl os graus de liberdade, tanto para os efeitos principais quanto para o erro da análise, e F e p são fatores estatísticos.

A figura 1 mostra o gráfico da curva de nível para a temperatura de máxima taxa de sinterização para o sistema estudado.

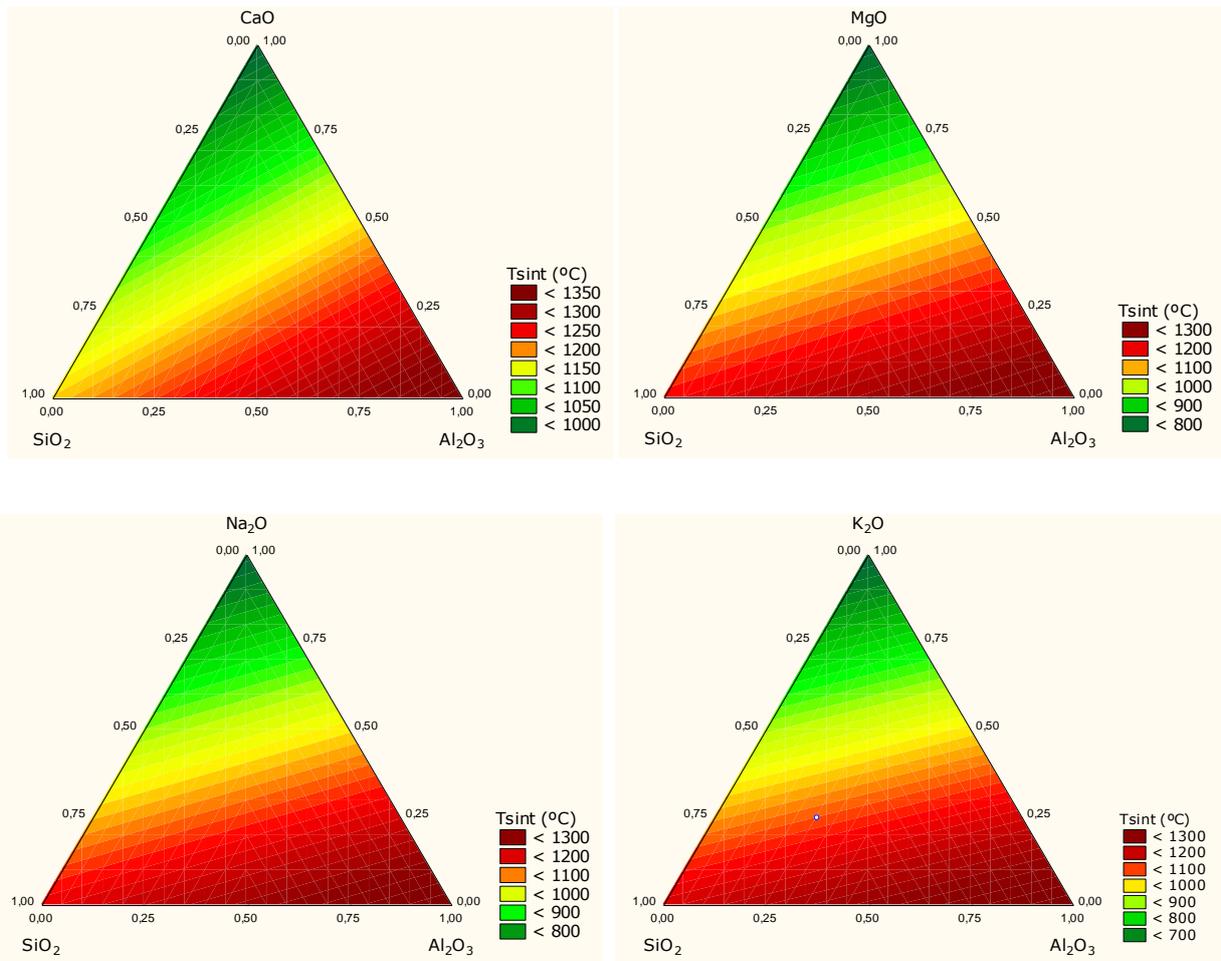


Figura 1. Curva de nível para a temperatura de máxima taxa de sinterização do sistema em função dos óxidos fundentes

Como pode ser observado pelas curvas de nível da figura 1, a alumina é o óxido que resulta nas mais elevadas temperaturas de máxima taxa de sinterização, tornando as cerâmicas mais refratárias, como esperado. O óxido de cálcio é o fundente menos eficiente em reduzir a temperatura de máxima taxa de sinterização,

ou em outras palavras, apresenta menor tendência à redução da taxa de sinterização.

Por outro lado, neste estudo os óxidos de sódio e potássio foram os mais efetivos em reduzir a temperatura de máxima taxa de sinterização, sendo esta propriedade medida como a derivada primeira do início da sinterização nas curvas obtidas por dilatométrica ótica. A equação 1 mostra a relação entre a temperatura de máxima taxa de sinterização e o teor de cada óxido estudado.

$$T_{\text{sint}} = +1171x_{\text{SiO}_2} + 1360x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 968x_{\text{CaO}} + 764x_{\text{MgO}} + 708x_{\text{Na}_2\text{O}} + 615x_{\text{K}_2\text{O}} \quad (1)$$

#### 4. Conclusão

Neste trabalho a técnica de planejamento experimental por misturas foi utilizada para verificar estatisticamente a influência dos óxidos alcalinos e alcalino-terrosos mais utilizados em cerâmicas silicaluminosas. Vários estudos tratam da influência de óxidos alcalinos na sinterização destas cerâmicas, mas tratando-os individualmente. O planejamento por misturas permite o estudo simultâneo – e com significância estatística – das variáveis em estudo, mas ao mesmo tempo permite estimar o efeito individual de cada variável.

No intervalo de adição utilizado neste estudo, 10% em massa para cada óxido sobre a sílica, a alumina tende a aumentar a temperatura de máxima taxa de sinterização, enquanto os óxidos de cálcio, magnésio, sódio e potássio, nesta ordem, tende a diminuí-la.

A continuidade do projeto será a determinação da evolução microestrutural deste sistema, por difração de raios X e microscopia eletrônica, com quantificação das fases pela técnica de Rietveld.

#### 5. Referências

BONFATTI, L.; FABBRI, B.; LANDI, C.; TROIANI, U. International Ceramics Journal, p.17-24, 1994.

CHEUNG, K.C.; DARVELL, B.W. Dental Materials, n.18, p.163-173, 2002.

DONDI, M.; FABBRI, B.; MANFREDINI, T.; PELLACANI, G.C. Fourth Euro-Ceramics, v.11, p.319-326, 1995.

FIORI, C.; FABBRI, B.; RAVAGLIOLI, A. Materie prime ceramiche. Faenza: Faenza Editrice S.p.A., v1., 1989.

FULRATH, R.M.; PASK, J.A. Ceramic microstructures: their analysis, significance and production. 2<sup>nd</sup> edition. Huntington: Robert E. Krieger Publishing Company, 1976.

HENCH, L.L.; GOULD, R.W. Characterization of ceramics. New York: Marcel Dekker, 1971.

IQBAL, Y.; LEE, W.E. Journal of the American Ceramic Society, v.82, n.12, p.3584-3674, 1999.

IQBAL, Y.; LEE, W.E. Journal of the American Ceramic Society, v.83, n.12, p.3121-3127, 2000.

KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. Introduction to ceramics. 2nd Edition. New York: John Wiley & Sons, 1976.

REED, J. Introduction to the principles of ceramic processing. 2<sup>nd</sup> edition. New York: John Wiley & Sons, 1995.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade do Extremo Sul Catarinense pelas bolsas de estudo e apoio financeiro concedidos pelo Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica 2008.

## EFFECT OF ALKALINE ADDITION ON THE SINTERING BEHAVIOR OF THE SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CERAMIC SYSTEM

### ABSTRACT

*The understanding of the microstructural evolution of silicon-aluminum ceramics with the addition of alkaline oxides and its correlation with the resulting physical-mechanical properties can reduce the time and temperature for a sintered ceramic product. In this work samples of silica, alumina and oxides of sodium, calcium, potassium and magnesium (45µm) were used. The samples were added to silica in*

*fractions of 10%wt according to a fractionated factorial design  $2^{(5-2)}$ , and mixed and homogenized in a laboratory eccentric mill (alumina grinders, 5min). The formulations were dried (110°C, 24h) and then analyzed by optical dilatometry (10°C/min). It is clearly perceived the influence of sodium and potassium oxides in the sintering temperatures and rates, with significant reduction of the temperature of initiation of sintering. It is possible to correlate the content of each oxide with the maximum rate of sintering, enabling to optimize the systems from the results of the factorial design.*

Keywords: ceramics, microstructure, sintering, ceramic oxides.