

INFLUÊNCIA DA FORMA DAS PARTÍCULAS DE ARGILA NA SINTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS VERMELHAS¹

Sergio Neves Monteiro²
Carlos Maurício Fontes Vieira³
João José de Assis Rangel⁴

RESUMO

Estudou-se a influência da morfologia das partículas de argila no processo de consolidação estrutural associado à sinterização a altas temperaturas. Através de modelamento computacional envolvendo diferentes graus de empacotamento relacionados com distintas formas naturalmente assumidas pelas partículas de argila, foram simuladas possíveis condições de consolidação baseadas em reações de difusão superficial no estado sólido. O modelo foi comparado a dados experimentais da queima de argila em diversas temperaturas e permitiu explicar diferenças de comportamento de cerâmicas vermelhas sinterizadas com argilas apresentando distintas morfologias de partículas.

Palavras-chave: Argilas; Morfologia de partículas; Modelo computacional; Sinterização; Cerâmica vermelha.

INFLUENCE OF CLAY PARTICLE SHAPE ON THE SINTERING OF RED CERAMICS

Abstract

The influence of the clay particle morphology on the structural consolidation process associated with high temperature sintering was studied. By computer modeling, the different degrees of packing related to the distinct shapes naturally assumed by the particle clays, the consolidation conditions, based on solid state reactions and surface diffusion were simulated. The model was compared with experimental firing data of clays at several temperatures. This permitted to explain differences in the behavior of red ceramics that were sintered with clays presenting distinct particle shapes.

Key words: Clays; Particle; Morphology; Computational modeling; Sintering; Red ceramic.

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² PhD, Professor Titular, Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, CCT/UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, 28015-620, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil. sergio.neves@ig.com.br.

³ D.Sc., Professor, LAMAV – CCT/UENF.

⁴ D.Sc., Professor, Universidade Candido Mendes (UCAM-Campos - NPDI)

INTRODUÇÃO

Os minerais argilosos, formados por silicatos de alumínio hidratado, que se constituem nas argilas apresentam como principais características físicas, o reduzido tamanho e o formato próprio de suas partículas. Para muitas referências científicas e normas técnicas,^[1-10] a definição de argila está restrita a partículas com diâmetro equivalente inferior a $2\ \mu\text{m}$. Esta limitação permite distinguir a chamada “fração argila” ($\phi < 2\ \mu\text{m}$), associada ao argilomineral, em relação às frações de silte ($2\ \mu\text{m} < \phi < 20\ \mu\text{m}$) e areia ($\phi > 20\ \mu\text{m}$) em geral existentes nas argilas.^[4] Com base nesta distinção, uma importante avaliação do desempenho na conformação plástica de uma argila é feita através do diagrama de Winkler,^[10] como mostrado na Figura 1.

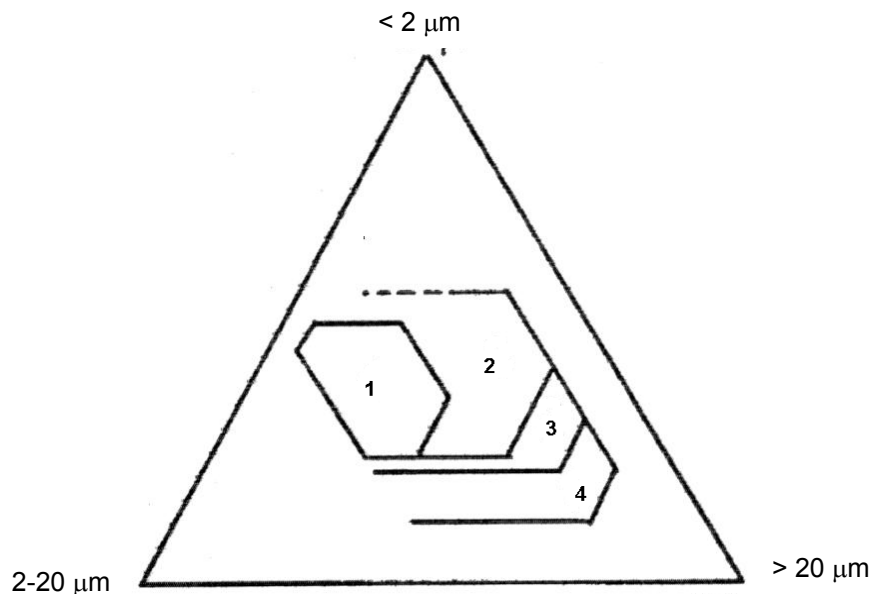


Figura 1 – Diagrama de Winkler

Neste diagrama, a fração argila, no vértice superior, pode formar composições com as outras frações, silte e areia nos vértices inferiores, caracterizando tanto um mineral argiloso natural, como um barro, quanto a massa misturada para fabricação de cerâmicas vermelhas como tijolos e telhas na área indicada na Figura 1.

Além do tamanho das partículas, ou seja, sua granulometria, seu formato também é fundamental para o processamento de massas argilosas e propriedades das cerâmicas vermelhas resultantes de sua queima. Os silicatos de alumínio hidratado que se constituem argilominerais característicos de uma fração argila, em geral apresentam o formato de placas.^[4,5] Este formato, em presença da água, facilita o escorregamento entre partículas o que se associa a plasticidade da argila. Mais ainda, foi mostrado^[11] que o formato de placas facilita a sinterização da argila permitindo sua consolidação a temperaturas relativamente baixas. Entretanto, as argilas não existem somente com o formato de placas, mas também existem formatos de tubos, esferas, ripas, lamelas e fibras.^[4] A influência que estes formatos diferentes de placas exercem sobre a sinterização de cerâmica argilosa, comumente conhecidas como cerâmicas vermelhas, ainda não foi objeto de pesquisa. Um estudo abrangendo o formato de todas as argilas vai muito além do interesse deste trabalho. Somente alguns exemplos representativos serão aqui investigados. A

Tabela 1 indica o tamanho e formato de exemplos representativos de argilas a serem utilizados como referência básica no presente trabalho.

Tabela 1. Exemplos representativos de formatos de argilas.^[4]

Argila	Diâmetro equivalente (μm)	Tamanho da partícula (nm)	Formato
Caulinita bem cristalizada	0,1 a 3	100	Placas hexagonais bem definidas
Caulinita com desordem no eixo b	0,01 a 1	100	Placas de perfil irregular
Haloisita	0,05 a 0,2	200	Cilindro ou tubo
Alofano	1 a 2	1000 a 2000	Esfera ou fragmento oco de esfera

Um estudo teórico sobre sinterização, exclusivamente no estado sólido, de partículas de silicato de alumínio com tamanho inferior a $2 \mu\text{m}$ e formatos de disco ou esfera, foi anteriormente publicado.^[11] Neste estudo, as equações fundamentais dos mecanismos de sinterização envolvendo partículas de idênticos tamanhos e forma, foram apresentadas e serão aqui utilizados.

O objetivo do presente trabalho foi, pois, estender o estudo já publicado através de modelamento computacional envolvendo sistemas compostos das argilas da Tabela 1, envolvendo diferentes tamanhos e distintas formas de partículas.

MODELAMENTO COMPUTACIONAL

Para realizar o modelamento das partículas de argila indicadas na Tabela 1 idealizou-se os quatro formatos básicos mostrados na Figura 2. Assim, a placa de perfil irregular da caulinita com desordem no eixo **b**^[4] está sendo modelada como um disco.

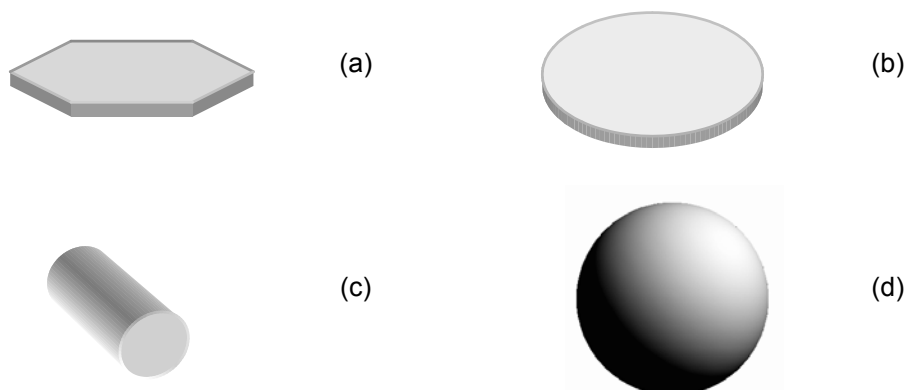


Figura 2 – Formatos básicos usados como modelos geométricos simplificados para o da Tabela 1. (a) placa hexagonal bem definida; (b) Placa de perfil irregular; (c) Tubo; (d) Esfera.

Outra simplificação imposta ao presente trabalho é a existência de somente um tipo de formato para cada argila. Isto, obviamente, não corresponde à realidade, já que na prática as argilas são sistemas complexos que não só apresentam partículas de diferentes argilominerais, com formatos distintos, mas também quartzo, matéria orgânica, mica, calcita etc.^[4] Entretanto, o caráter preliminar e a abordagem

fundamental do trabalho justificam esta simplificação. Além dos diferentes formatos para cada argila, o trabalho avança em relação ao estudo anterior,^[11] por considerar uma variação de tamanho em cada argila com o mesmo formato. A seguir está apresentado e discutido o modelamento para cada tipo de argila exemplificado na Tabela 1.

Caulinita bem cristalizada

O formato clássico da placa hexagonal da Figura 2(a) é reconhecido e cientificamente bem justificado^[5] para esta importante argila. Em condições de máximo empacotamento de placas hexagonais com qualquer distribuição de tamanho, matematicamente é sempre possível ocupar totalmente o espaço. Ou seja, dado um grande número de partículas podem-se montar mosaicos planares de partículas com mesmo tamanho, como mostra a Figura 3.

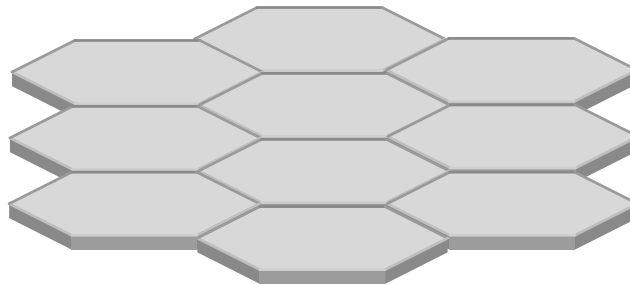


Figura 3 – Mosaicos planares de placas hexagonais com o mesmo tamanho.

Mosaicos com diferentes tamanhos superpostos empacotam 100% do espaço nas condições ideais. Não havendo espaço vazio, a união entre partículas ocorreria exclusivamente por ligações nos contatos planos entre superfície. Acima de 400°C, a desidroxilação e a ativação das ligações de oxigênio, associadas a formação de metacaulinita,^[5-6] promovem sinterização no estado sólido por contato direto das partículas. Teoricamente, a cinética destas ligações é rápida e este tipo de argila, em princípio teria a mais eficiente sinterização na mais baixa temperatura.

Caulinita com desordem no eixo b

Esta terminologia adotada por Santos^[4] contrapõe-se à denominação de pobremente cristalizada (poorly crystallized) utilizada por Grim.^[6] Na verdade, nestas argilas, o perfil hexagonal é menos nítido e para efeitos do modelo do presente trabalho, adotou-se um disco, Figura 2(b), como situação extrema de perfil de partícula. Na condição de melhor empilhamento possível não é possível ocupar-se totalmente o espaço com discos. A Figura 4 apresenta o mais fechado empilhamento de discos do mesmo tamanho, $\phi = 2r$, na melhor seqüência possível ABAB. Nestas figuras, vistas de cima, os discos da terceira camada coincidem com os da primeira, as da quarta camada com os da segunda, etc.

Mesmo se discos de menor tamanho forem considerados, por exemplo, preenchendo os espaços entre os discos maiores, ainda assim continuariam a existir vazios. No caso das argilas, a espessura das partículas em geral possui dimensões nanométricas, de 1 a 100 nm. Isto significa que os vazios nestas argilas são sempre nanométricos independentemente da distribuição de tamanho e do diâmetro equivalente das partículas.

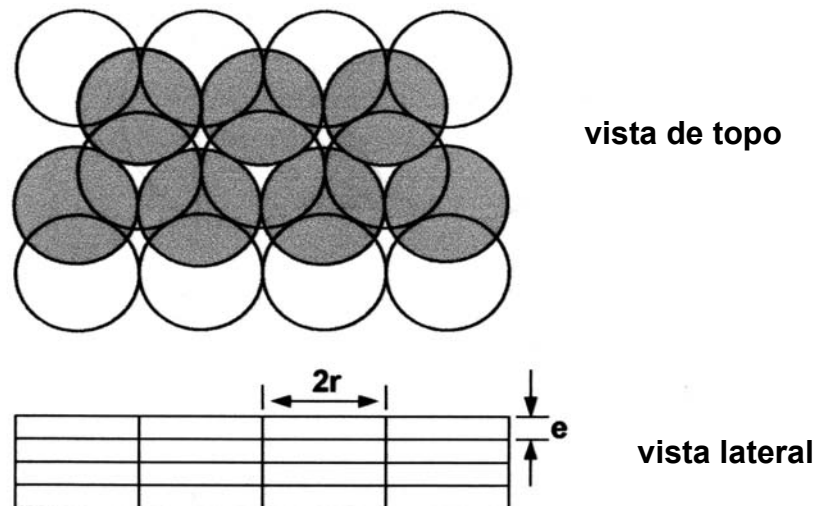


Figura 4 – Empilhamento na seqüência ABAB de discos iguais com o melhor empacotamento.

Vale mencionar que um empilhamento compacto de discos como na Fig. 4 possui elevada superfície de contato. Para discos do mesmo tamanho, a área de contato de cada um é de 92,5%. Isto significa que o principal mecanismo de sinterização será o de união superficial a partir de 400°C como foi discutido para o caso anterior da caulinita bem cristalizada. Entretanto, uma fração de vazios nanométricos ou nanoporos, 9,3% no caso de discos iguais, continuará existindo. A consolidação destes nanoporos deve ser feita por difusão superficial.^[12] A taxa de sinterização foi determinada em outra publicação.^[11]

$$dx / dt = [8 D_0 \exp(- E_v / k T) \gamma] / k T e \delta \quad (1)$$

onde x é o maior espaço a ser consolidado no nanoporo, t o tempo, D_0 a difusividade atômica na argila, E_v a energia de ativação para a difusão, γ a energia superficial, k a constante dos gases, e a espessura do nanoporo e δ a densidade da argila.

A Figura 5 apresenta a interpretação computacional do modelo de disco das partículas de argila de acordo com a Eq. (1). Esta interpretação está baseada em dados experimentais^[13] e nos intervalos para os valores dos parâmetros correspondentes a caulinita com desordem no eixo b.^[4] Baseado neste gráfico, é possível determinar a taxa de sinterização para diferentes espessuras de nanoporos e temperatura de queima da argila. Por exemplo, para uma temperatura de 600°C e uma espessura de 0,1 μm , a taxa de sinterização será de 3×10^{-11} m/s. Para preencher um nanoporo com dimensão realista de 1 μm , isto corresponderia a cerca de 10 horas de sinterização. Este tempo é da ordem do período de queima nas indústrias de tijolos vermelhos de Campos dos Goytacazes que utilizam argilas caulínicas de cristalização deficiente.

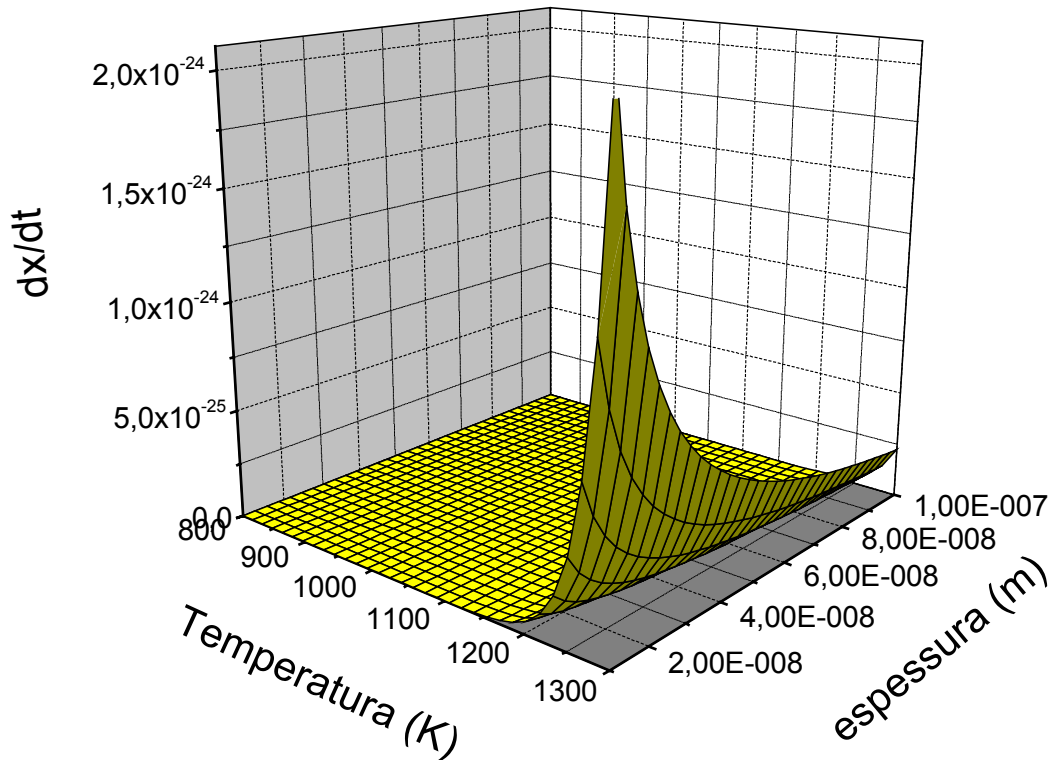


Figura 5 – Interpretação gráfica do modelo computacional para consolidação de nanoporos por difusão superficial em uma argila caulínica sem boa cristalização.

Haloisita

Embora possa assumir outros formatos,^[4] as partículas típicas de haloisita em geral são bem tubulares como o modelo da Figura 1(c). Bates e Comer^[14] sugeriram que a haloisita tem a forma tubular para reduzir as tensões internas devido ao desajuste dimensional entre camadas de SiO_4 e as camadas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ nesta argila. Um empacotamento mais fechado de tubos de mesmo diâmetro está apresentado na Figura 6 em corte transversal ao comprimento dos tubos.

Desconsiderando o interior oco de cada tubo que não participa na sinterização superficial, o empacotamento, Figura 6(a), está associado a contatos ao longo de retas laterais entre tubos. Isto é, teoricamente não existe área plana de contato como no caso das caulinitas. O espaço vazio entre tubos é similar ao dos discos, 9,3 % para tubos iguais, mas os vazios não têm dimensões nanométricas como os nanoporos entre dois discos na Figura 4. No caso de tubos empacotados, têm-se microporos estendendo-se continuamente ao longo do comprimento. A consolidação destes tubos é idêntica ao modelo de sinterização de esferas, com a diferença de que nestas o vazio é de 26%. Este modelo corresponde à formação e expansão de um pescoço, como mostra a Figura 6(b), por transferência superficial de matéria.

O modelo acima foi estudado por Kingery e Berg^[15] que propuseram uma equação para a taxa de sinterização:

$$x / t = [40 \gamma a^3 D_o \exp (-E_v / kT) r^2 / kT t^4]^{1/5} \quad (2)$$

onde r é o raio dos tubos, x o raio do pescoço a^3 o volume atômico. Os demais parâmetros têm o mesmo significado da Eq. (1). Para tubos com diferentes diâmetros, Figura 6(c), que corresponderia a uma distribuição granulométrica das

partículas de haloisita, o valor de r seria o do menor tubo, correspondendo à taxa mais lenta de sinterização.

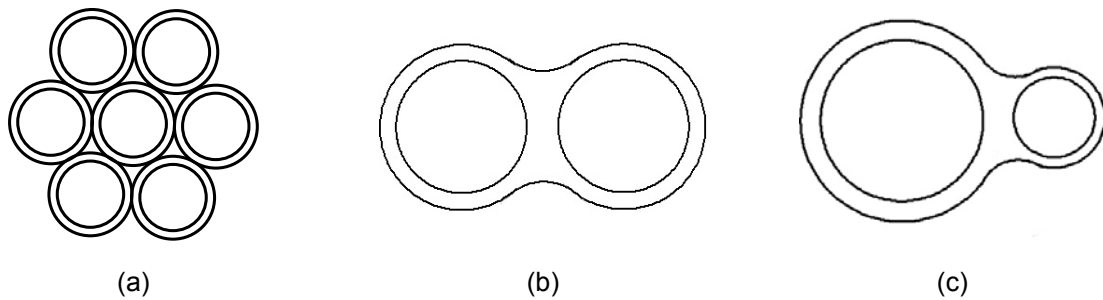


Figura 6 – Modelo da argila haloisítica,: (a) empacotamento compacto de tubos; (b) união por auto-difusão superficial de partículas idênticas; (c) união de partículas desiguais.

Com base na Eq. (2), do modelo interpretou-se graficamente a variação de taxa de sinterização com o tempo e a temperatura para consolidação de uma argila haloisítica. Esta interpretação, Figura 7, está baseada em dados experimentais^[13] dentro do intervalo para valores dos parâmetros correspondentes à haloisita apresentados na Tabela 1.

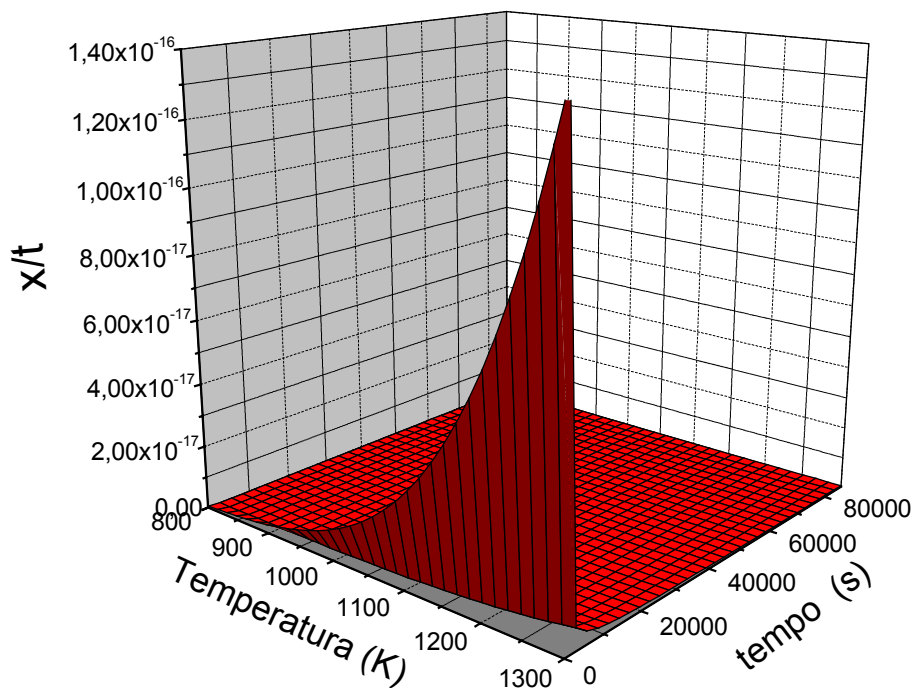


Figura 7 – Interpretação gráfica do modelo computacional para consolidação dos microporos em uma argila haloisítica.

Alofano

Este tipo de argila é o que mais se diferencia da morfologia clássica de partículas que podem deslizar entre si sob a ação de tensões cisalhantes. O fato de suas partículas serem esféricas, Figura 2(d), ocasiona menores fatores de empacotamento e, conseqüentemente, maior dificuldade de sinterização. Em princípio, um alofano que apresentasse suas partículas em mesmo tamanho, Figura 8(a), teria um empacotamento máximo de 74%. Isto acarretaria um mínimo de 26% de microporos com partículas mantendo contato entre elas em não mais de 12 pontos.

A consolidação da estrutura de uma cerâmica composta somente de partículas de alofano obedece ao modelo clássico de sinterização de partículas esféricas.^[15] Como no caso da haloisita, a sinterização ocorre por formação e expansão de um pescoço, Figura 8(b) e (c), por auto-difusão atômica superficial. Em princípio, a sinterização de uma argila pura do tipo alofano seria regida pela mesma Eq. (2) da haloisita, porém com distintos parâmetros. Para esferas com diferentes diâmetros, Figura 8(c), que ocorre a uma dada distribuição granulométrica das partículas de halofano, o valor de r a ser considerado na Eq. (2) seria o da menor esfera, correspondente à taxa mais lenta de sinterização.

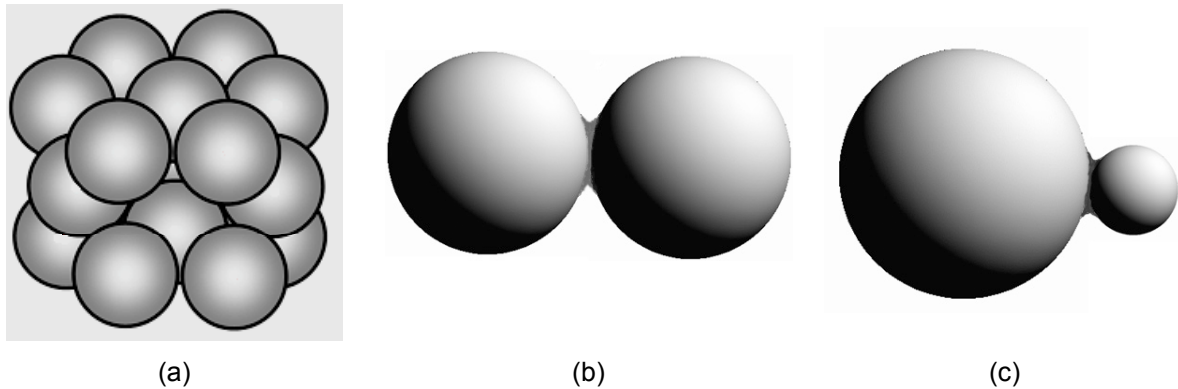


Figura 8 – Modelo da argila alofânica: (a) empacotamento de esferas; (b) união por auto-difusão superficial de duas partículas idênticas; (c) união de partículas desiguais.

A interpretação gráfica do modelo computacional para a argila alofânica está apresentada na Figura 9 para os valores dos parâmetros apresentados na Tabela 1.

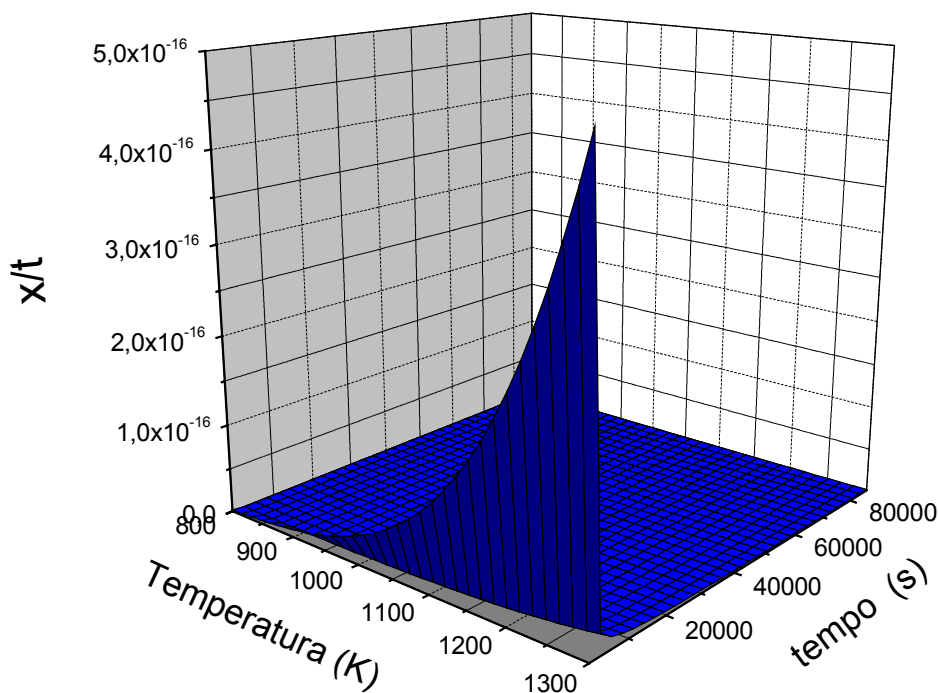


Figura 9 - Interpretação gráfica do modelo computacional para consolidação de microporos em uma argila alofânica.

Com base nos gráficos das Figuras 7 e 9, determinou-se a taxa de sinterização de haloisitas e alofanos com partículas de diferentes diâmetros e diferentes temperaturas. Verificou-se que tempos realistas de sinterização, por exemplo 10 horas, exigiriam temperaturas mínimas de 1000°C para completa consolidação de cerâmicas baseadas em qualquer destes dois tipos de argila. Ou seja, no estado sólido, teriam maior dificuldade em consolidar suas estruturas, se comparadas com as caulinitas.

CONCLUSÕES

- Os modelos das principais formas de partículas de argila permitiram avaliar a taxa de sinterização por auto-difusão superficial para quatro tipos de argila: caulinita bem cristalizada, caulinita com desordem no eixo **b**, haloisita e halofano.
- A interpretação computacional do modelo com base nos limites dimensionais da morfologia de cada argila possibilitou explicar diferenças de comportamento de cerâmicas vermelhas sinterizadas com argilas constituídas de partículas com distintas formas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ, CNPq, Capes e FENORTE/TECNORTE. É também motivo de agradecimento a permissão para uso do MEV do PEMM da COPPE/UFRJ.

REFERÊNCIAS

- 1 GRIM, R. E. The nomenclature of clay Minerals, **Clay Min. Bull.** v. 1, p. 194, 1951.
- 2 MACKEENZIE, R. C., The classification and nomenclature of clay minerals, **Clay Min. Bull.** v. 4, p. 52, 1959.
- 3 BAILEY, S. W.; BRINDLEY, G. W.; JOHNS, W. D.; MARTIN, R. T.; ROSS, M., Sumary of National and International Recommendation on Clay Mineral Nomenclature. **Clay and Clay Minerals.** V.19, p. 129, 1971.
- 4 SANTOS, P. S., **Ciência e Tecnologia de Argilas**, 2^a ed., São Paulo: Edgard Blücher, 1989.
- 5 GRIM, R. E., The Clay Mineral Concept, **Ceram. Bull.** v. 44, n. 9. p. 684-692 1965.
- 6 RICCARDI, M. P.; MESSIGA, B.; DUMINUCO, P. An approach to the dynamics of Clay Firing. **Appl. Clay Sci.** v. 15, p. 393 – 409, 1999.
- 7 GOMES, C. F., **Argilas – O que são e para que servem**, Lisboa: Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 1988, p. 306-309.
- 8 FACINCANI, E., **Tecnología Cerámica - los Ladrillos**, Barcelona, Espanha: Faenza Editrice Iberica S.L. Ed., 1993.
- 9 EMILIANI, G. P.; CORBARA, F., **Tecnología Cerámica – La Lavorazione**, 1^a ed., Faenza, Italia: Gruppo Editoriale Faenza Editrice, 1999.
- 10 WINKLER, H. G. F., **Ber. Dtsch. Keram. Ges.** V. 31, p. 337, 1954.
- 11 MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Solid State Sintering of Red Ceramics at Lower Temperatures. **Ceram. Int.** v. 30, p. 381 – 387, 2004.

- 12 ZENG, P.; ZAPAC, S.; CLAPP, P. C.; RIFKIN, J. A. Nanoparticle Sintering Simulation, **Mater. Sci. Eng. A**, v. 252, p. 301 – 306, 1998.
- 13 ZENG, W.; CAO, L.; GU, L.; GUO, J. Sintering Kinetics of α -Al₂O₃ Powder. **Ceram. Int.** v. 25, p. 723 – 726, 1999.
- 14 BATES, T.F.; COMER, J.J. Further Observation on the Morphology of Halloysite and Chrysotile. **Clays and Clay Minerals**. v. 61, p. 237, 1959.
- 15 KINGERY, W.D.; BERG. M. Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation and Self-Diffusion. **J. Appl. Phys.** v. 26, n. 10, p. 1205-1212, 1955.
- 16 KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. **Introduction to Ceramics**, 2^a ed. Nova York: Wiley Interscience, 1976.