

Efeito da modificação da composição química na sinterização e microestrutura de porcelanas de ossos bovinos

(Effect of chemical composition modification on sinterability and microstructure of bone china)

D. Gouvêa¹, S. Hirakata¹, H. Kahn²

Laboratório de Processos Cerâmicos, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de S. Paulo, Av. Prof. Mello Moraes 2463, S. Paulo, SP 05508-030

Laboratório de Caracterização Tecnológica, Departamento de Engenharia Minas e de Petróleo, Escola Politécnica da Universidade de S. Paulo - EPUSP, Av. Prof. Mello Moraes 2373, Cidade Universitária, S. Paulo, SP 05508-030
dgouvea@usp.br

Resumo

Bone china é um tipo especial de porcelana que foi primeiramente desenvolvida no Reino Unido e é caracterizada pela alta resistência mecânica, grande alvura e translucidez. É fabricada com uma mistura de matérias-primas composta por aproximadamente 50% de cinza de ossos bovinos calcinados (OBC) e 25% de fundentes, 25% de caulim ou argilas plásticas. A modificação das proporções e tipos das matérias-primas originais, ou seja, a substituição de *Cornish stone* por feldspato para a fabricação de bone china acarreta numa alteração das proporções óxidos fundentes/SiO₂. Quando fabricada com *Cornish stone*, a composição é de 50:25:25 (OBC:caulim:*Cornish stone*). A fabricação de bone china nesta proporção com OBC:caulim:feldspato já apresenta uma maior fundência e uma temperatura de sinterização inferior, mas muito próxima, da composição original inglesa. A modificação para a composição 60:20:20 faz com que ocorra um aumento da relação fundentes/SiO₂, que leva a uma facilitação da sinterização devido à redução da viscosidade do vidro formado durante o processo. Nesta composição o material sinteriza a 1200 °C, que é cerca de 80 °C abaixo da temperatura de queima da composição inglesa original, e apresenta uma microestrutura final muito homogênea e de baixa porosidade.

Palavras-chave: porcelana, bone china, sinterização.

Abstract

Bone china is a type of high quality porcelain body first developed in Britain in which calcined cattle bone (bone ash) is a major component (50%), but with also *Cornish stone* (25%) and kaolin (25%). Whiteness, strength and high translucency are the characteristic features of this ware. *Cornish stone* acts as a flux in the bone china, melting first and acting as a solvent for the other constituents. In this work *Cornish stone* was substituted by feldspar as a flux and the mixtures 50:25:25, 50:30:20 and 60:20:20 (Bone Ash:feldspar:kaolin) were sintered from 1000 to 1300 °C (50 °C steps). The samples were characterized by X-ray diffraction, mercury porosimetry, scanning electron microscopy, X-ray fluorescence and dilatometry. All samples sintered at temperatures lower than that of original bone china and the 60:20:20 composition presented complete densification at 1200 °C, 80 °C lower than the British pottery, and show a homogeneous microstructure.

Keywords: bone china, feldspar, sintering.

INTRODUÇÃO

Dentre os diferentes tipos de porcelanas, a que é fabricada com cinza de ossos bovinos (em inglês, *bone china*) é um tipo especial e que apresenta como principais características: alta resistência mecânica, grande alvura e translucidez [1-3]. É fabricada com uma mistura de matérias-primas, composta por aproximadamente 50% de cinza de ossos bovinos calcinados (OBC), 25% de fundentes e 25% de caulim ou outras argilas. Na Inglaterra esse tipo de produto foi originalmente fabricado utilizando como

fundente o *Cornish stone*. Originária do sudoeste do Reino Unido da região de Cornwall, esta matéria-prima é composta principalmente por minerais do grupo dos feldspatos, mas contém também pequenos teores de quartzo sendo originado do intemperismo da decomposição de granitos de baixo teor de óxido de ferro [2].

Bone china é fabricada em processos de bi-queima onde, diferentemente das porcelanas de caulim, as cerâmicas são queimadas a 1280 °C para formar um corpo denso e translúcido, para só então serem esmaltadas em temperaturas menores (1080 °C) [2]. Um dos grandes problemas da esmaltação desta porcelana é o seu elevado coeficiente de

expansão térmica [4-6], que leva a uma séria dificuldade de acordo massa/esmalte. Ao mesmo tempo existe uma séria dificuldade de controle de temperatura de queima, pois a formação de líquidos acontece num intervalo de temperatura bastante restrito, levando o material a fundir ou não densificar em variações de dezenas de graus Celsius da temperatura ótima de queima. A modificação das matérias-primas pode afetar tanto a fração quanto a temperatura da fase líquida formada durante o aquecimento [7-9].

No Brasil, *bone china* tem sido produzida em laboratórios de pesquisa pela substituição de *Cornish stone* por feldspatos [10], mas se respeitando a composição 50:25:25 (ossos bovinos calcinados:fundentes:caulim). Neste trabalho foi avaliada a modificação de composição de porcelanas fosfáticas utilizando-se como fundente feldspatos. A avaliação das características dos produtos e do comportamento durante a queima foi feita para amostras preparadas nas proporções mássicas de 50:25:25, 50:20:30 e 60:20:20 (OBC:feldspato:caulim) e estudadas por ensaios de dilatométrica para verificação da modificação das temperaturas de sinterização. As análises químicas das amostras foram realizadas através de análise de fluorescência de raios X e os resultados comparados com as composições inglesas tradicionais. A evolução do tamanho de poros e da porosidade total das amostras foi medida através da técnica de intrusão de mercúrio para cerâmicas sinterizadas entre 1000 e 1300 °C. A formação e reação entre as fases cristalinas foram acompanhadas por difração de raios X.

MATERIAIS E MÉTODOS

Ossos bovinos foram lavados em autoclave para a eliminação do sangue e da maior parte da gordura associada, como descrito em trabalho anterior [11]. O osso bruto então foi seco em estufa a 100 °C e submetido à calcinação a 700 °C por 1 h em forno tipo mufla com introdução de ar comprimido. As condições de lavagem na autoclave e as temperaturas de calcinação foram estabelecidas em trabalhos prévios [10, 11]. Uma vez calcinados, os ossos foram moídos em almofariz de ágata e em seguida em moinho de bolas com jarro e elementos de porcelana por 24 h, utilizando água destilada como fluido de moagem. Em seguida o material foi filtrado e lavado abundantemente com água destilada. O material obtido foi misturado ao feldspato e ao caulim nas proporções 50:25:25, 60:20:20 e 50:20:30 (OBC:feldspato:caulim) e introduzido novamente em moinho de bolas por 24 h para moagem dos não plásticos e homogeneização da mistura. Cada mistura foi seca em estufa a aproximadamente 100 °C, e depois desaglomerada em almofariz. O pó resultante foi prensado a seco em prensa uniaxial Carver 3912, com dois tipos de matrizes: três amostras de cada composição com matriz de diâmetro de 4 cm, sendo que cada uma com aproximadamente 5 g e dez amostras feitas com matriz de diâmetro de 1,5 cm com aproximadamente 1 g cada amostra. Todas as amostras foram prensadas a 98 MPa. As amostras menores foram utilizadas para as análises de intrusão de mercúrio.

Os corpos de prova foram então queimadas em forno tipo mufla com uma velocidade de aquecimento de 2 °C/min, sem patamar de temperatura, até a temperatura desejada, e depois resfriadas naturalmente. Amostras foram queimadas nas temperaturas de 1000 a 1300 °C, com intervalos de 50 °C, para cada composição.

A composição química foi determinada pela técnica de fluorescência de raios X. As amostras foram submetidas à análise química em equipamento PANalytical Axios Pro e a quantificação foi realizada através de padrões de materiais fosfáticos e argilosos.

O acompanhamento das transformações das fases cristalinas foi feito por difração de raios X em um equipamento Philips X'Pert MPD com radiação CuK_α , na rotina $\theta/2\theta$ de 2 a 90 °, com passo 0,02° e tempo de permanência 1 s.

Na preparação das amostras para microscopia eletrônica de varredura utilizou-se as pastilhas prensadas com diâmetro de 4 cm. Estas foram embutidas em baquelite de forma a analisar a região transversal da amostra após fratura e polimento. As amostras foram lixadas em água e polidas com pasta de diamante em álcool etílico variando as granulometrias de 6, 3 e 1 μm . A amostra foi recoberta com ouro e analisada em microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 600F. A análise de dilatométrica foi feita com dilatômetro digital BP Engenharia RB115. As amostras foram conformadas por prensagem em molde retangular utilizando 98 MPa e depois cortadas para um dimensão final de 5 x 5 x 50 mm³. A taxa de aquecimento foi 5 °C/min e a atmosfera ar sintético.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As composições químicas obtidas por fluorescência de raios X das formulações 50:25:25, 60:20:20 e 50:20:30 (OBC:feldspato:caulim) e a composição química de uma massa de *bone china* comercial Coalport [7] são apresentadas na Tabela I.

Como a massa comercial é composta de caulim, OBC e *Cornish stone*, a quantidade de óxidos alcalinos fundentes é pequena com relação às composições estudadas neste trabalho. O feldspato é muito mais rico em óxidos de metais alcalinos que o *Cornish stone*, e por isto, o aumento significativo dos óxidos fundentes. A alteração da composição química é clara e pode afetar de maneira definitiva a formação e a decomposição das fases, suas temperaturas de reação e a própria sinterização. O diagrama de fases do sistema $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, mostrando a comparação das composições químicas deste trabalho com aquela comercial, é apresentado na Fig. 1. A passagem da formulação 50:20:30 para 50:25:25 e depois 60:20:20 se afasta do SiO_2 caminhando em direção do composto tri-cálcio fosfato, mas se mantendo na região de formação de dois líquidos. É de se esperar, então, que nesta condição, e a depender da quantidade total de alcalinos e da razão com a quantidade de sílica, o sistema apresente temperatura diferente na formação dos líquidos e também composição química própria de cada formulação. A

Tabela I – Comparação da composição química de diferentes formulações de bone china.
 [Table I – Chemical composition of different bone china formulations.]

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	fundentes	CaO/P ₂ O ₅	CaO/SiO ₂	CaO/Al ₂ O ₃	SiO ₂ /fundentes	K ₂ O/NaO
50:25:25	29.69	14.61	28.36	22.20	1.17	0.70	3.26	5.14	1.28	0.96	1.94	5.78	2.79
60:20:20	23.60	11.65	33.79	26.44	1.15	0.79	2.58	4.53	1.28	1.43	2.90	5.21	2.24
50:20:30	30.49	13.48	28.21	22.06	1.28	0.70	3.78	5.76	1.28	0.93	2.09	5.29	2.96
Coalport [7]	42.88	15.06	23.16	16.30				2.60	1.42	0.54	1.54	16.49	

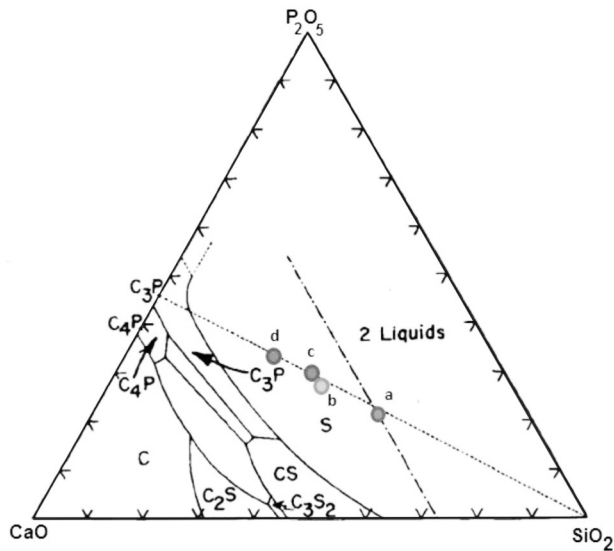


Figura 1: Diagrama de equilíbrio de fases do sistema CaO-P₂O₅-SiO₂. (a) Bone China Coalport; (b) 50:20:30, (c) 50:25:25 e (d) 60:20:20.

[Figure 1: High-temperature phase equilibrium of the system CaO-P₂O₅-SiO₂. (a) Bone China Coalport; (b) 50:20:30, (c) 50:25:25 e (d) 60:20:20.]

composição 50:20:30 é a que apresenta a maior quantidade absoluta de fundentes, contudo a razão da quantidade de SiO₂ com respeito à quantidade de fundentes é maior para a composição 60:20:20. A formação do líquido é fundamental, pois está diretamente relacionada à temperatura de queima da porcelana.

Os dados apresentados na Fig. 2, que mostra a retração linear em função da temperatura de queima para as amostras de bone china, reforçam os resultados da análise da composição química discutido anteriormente.

A composição 60:20:20 sinteriza na menor temperatura, possivelmente porque contém a menor relação SiO₂/fundentes (Tabela I) o que reduziria a viscosidade do líquido formado. Para todas as amostras foram verificadas retrações importantes em temperaturas próximas a 500 e 900 °C que não podem ser vistas nas amostras calcinadas a 1000 °C. As transformações estão relacionadas à desidratação e decomposição do caulim [1]. Uma característica muito importante da sinterização de porcelanas é a evolução do tamanho e volume dos poros durante a queima. Isto, pois a esmaltação das porcelanas é feita em um corpo poroso que é geralmente pré-queimado a temperaturas em torno

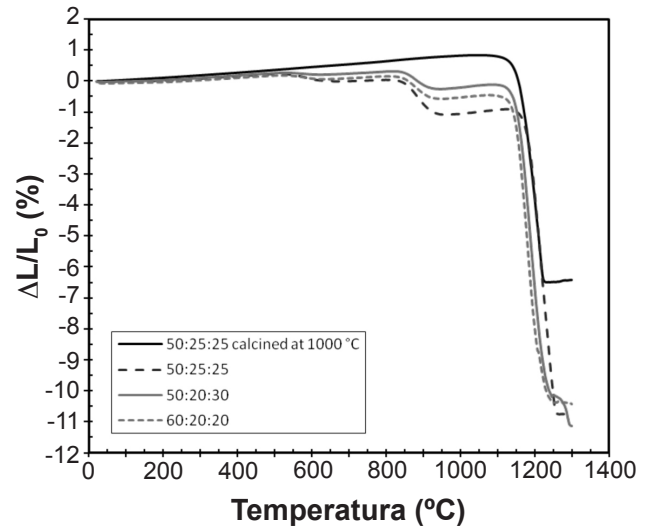


Figura 2: Análise dilatométrica comparativa de diferentes formulações de bone china em função da temperatura de sinterização com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

[Figure 2: Dilatometric analysis of different compositions of bone china and sintering with a heating rate of 5 °C/min.]

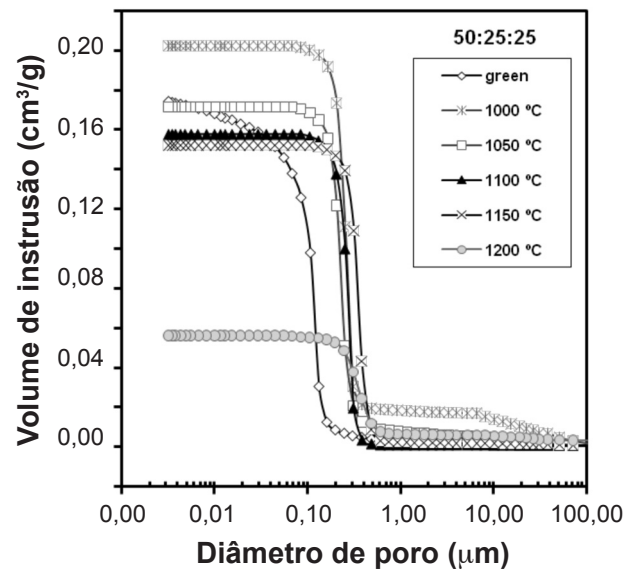


Figura 3: Análise de intrusão de mercúrio das amostras de porcelana de ossos bovinos calcinadas nas composições 50:25:25 não sinterizada e sinterizadas a 1000, 1050, 1100, 1150 e 1200 °C com taxa de aquecimento de 2 °C/min.

[Figure 3: Pore size distribution of bone china sintered at 1000, 1050, 1100, 1150 e 1200 °C with a heating rate of 2 °C/min obtained by Hg intrusion.]

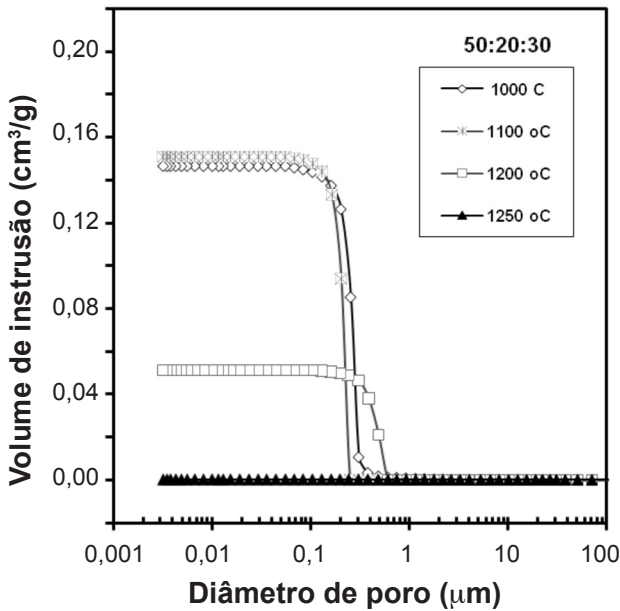


Figura 4: Análise de intrusão de mercúrio das amostras de porcelana de ossos bovinos calcinados nas composições 50:20:30 e sinterizados até 1000, 1100, 1200 e 1250 °C com taxa de aquecimento de 2 °C/min.

[Figure 4: Pore size distribution of bone china with composition 50:20:30 sintered at 1000, 1100, 1200 e 1250 °C with a heating rate of 2 °C/min obtained by Hg intrusion.]

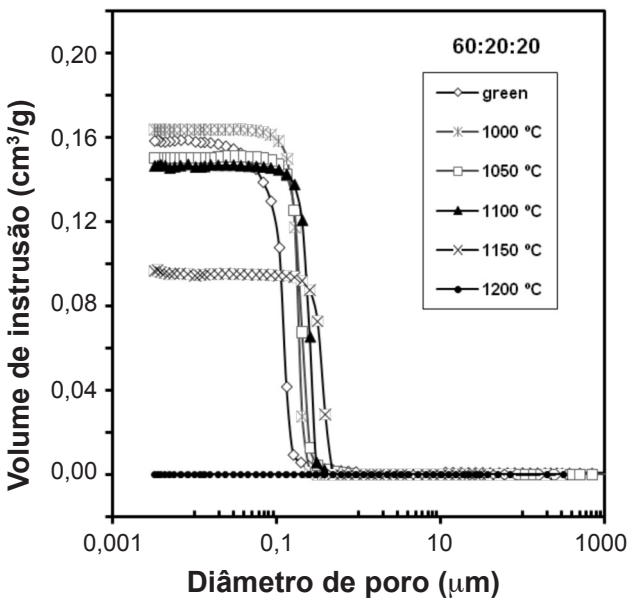


Figura 5: Análise de intrusão de mercúrio das amostras de porcelana de ossos bovinos calcinados nas composições 60:20:20 e sinterizados até 1000, 1050, 1100, 1150 e 1200 °C com taxa de aquecimento de 2 °C/min.

[Figure 4: Pore size distribution of bone china of composition 60:20:20 sintered at 1000, 1050, 1100, 1150 e 1200 °C with a heat rate of 2 °C/min obtained by Hg intrusion.]

de 1000 °C, onde a maioria dos voláteis é eliminada e as reações de decomposição do caulim terminaram. Além disto, mostram a evolução da microestrutura e a variação

do volume de poros abertos, ou seja, da densidade aparente do corpo cerâmico. A medida da distribuição de tamanho e volume total de poros obtidos por porosimetria ao mercúrio das amostras 50:25:25, 50:20:30 e 60:20:20 são mostrados respectivamente nas Figs. 3, 4 e 5.

A Fig. 3 mostra que as amostras apresentam uma forte variação, tanto do tamanho médio como do volume de poros total de antes da queima para após a queima a 1000 °C. A queima a 1000 °C altera o volume livre, muito possivelmente

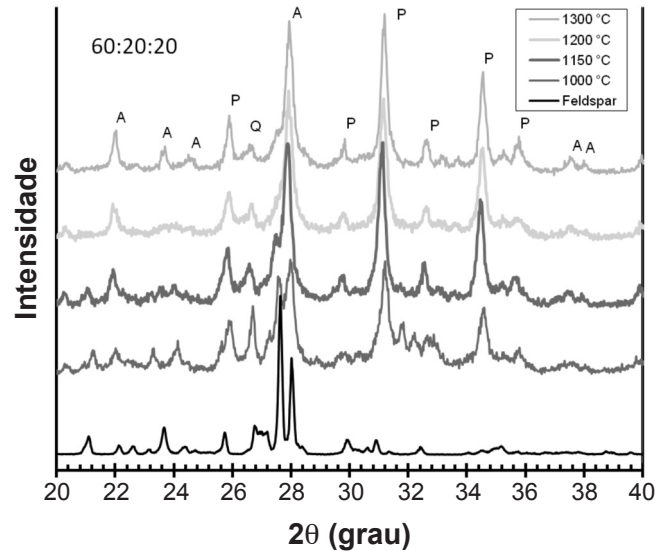


Figura 6: Difratomogramas de raios X de porcelanas de ossos bovinos na proporção 60:20:20 e sinterizadas a 1000, 1150, 1200 e 1300 °C (Q= quartzo, A = Anortite e P = fosfato de cálcio). O difratograma do feldspato é colocado como referência.

[Figure 6: X-ray diffraction patterns of bone china samples 60:20:20 sintered at 1000, 1150, 1200 and 1300 °C (Q= quartz, A = Anortite and P = tri-calcium phosphate).]

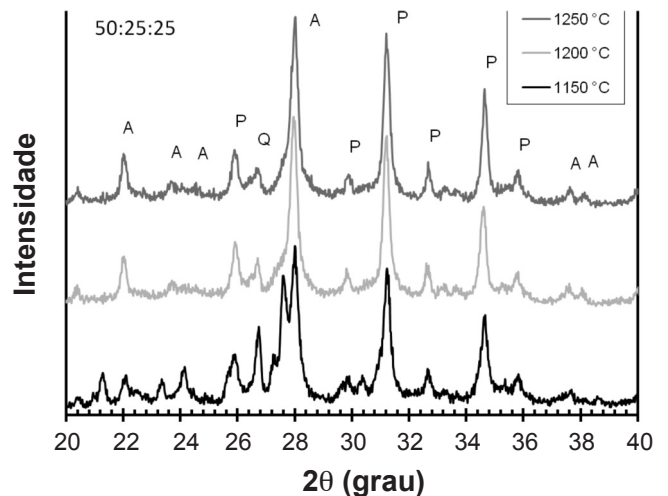


Figura 7: Difratomogramas de raios X de porcelanas de ossos bovinos na proporção 50:25:25 e sinterizadas a 1150, 1200 e 1250 °C (Q= quartzo, A = Anortite e P = tri-fosfato de cálcio).

[Figure 7: X-ray diffraction patterns of bone china samples 50:25:25 sintered at 1150, 1200 and 1250 °C (Q= quartz, A = Anortite and P = tri-calcium phosphate).]

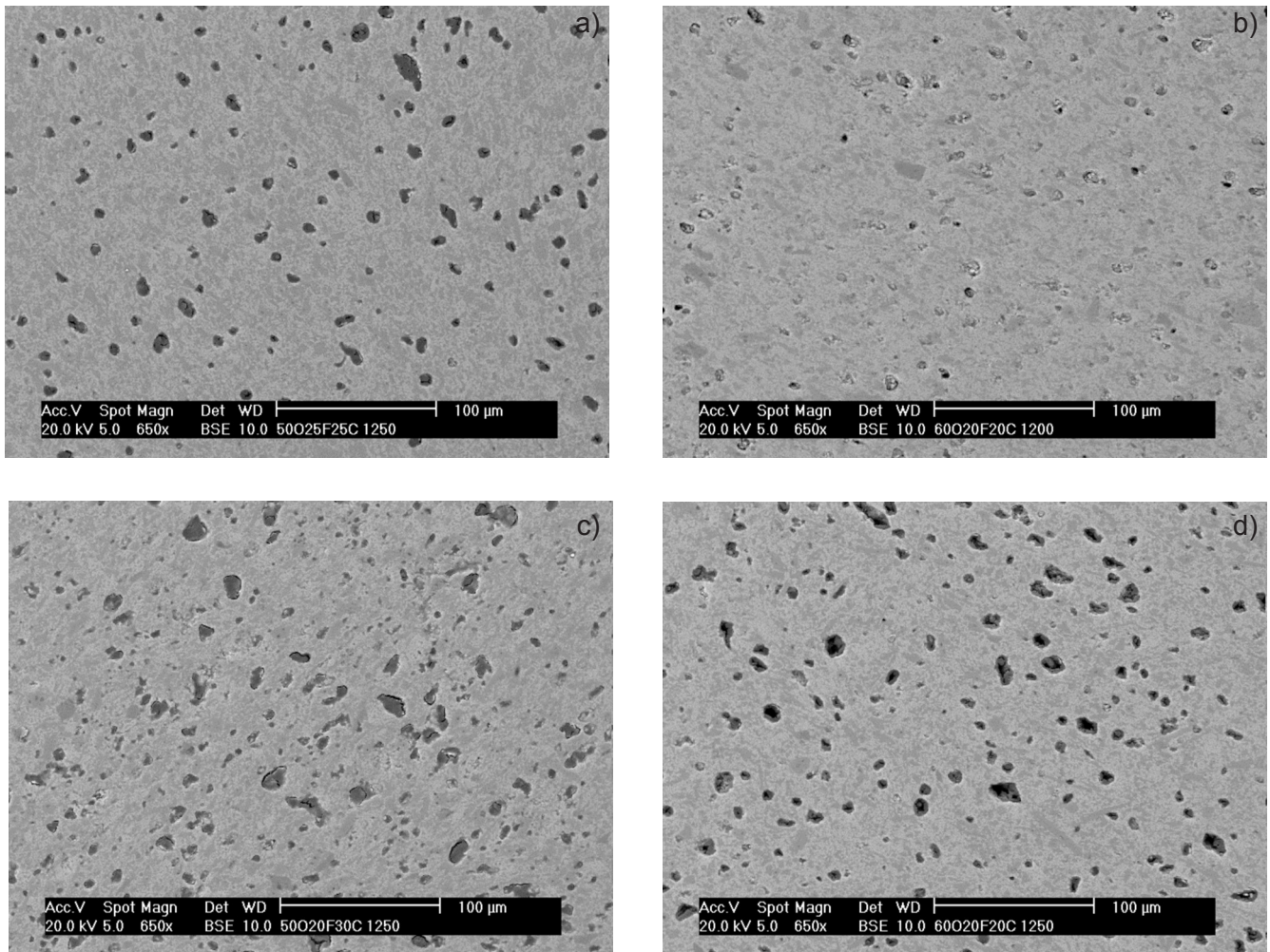


Figura 8: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras de porcelana contendo diferentes proporções de OBC, caulim e feldspato, sinterizadas em várias temperaturas. (A) 50:35:25 sinterizada a 1250 °C. (B) 60:20:20 sinterizada a 1200 °C, (C) 50:20:30 sinterizada a 1250 °C e (D) 60:20:20 sinterizada a 1250 °C.

[Figure 8: SEM micrographs of porcelain samples containing different amounts of bone ash, kaolin and feldspar. (A) 50:35:25 sintered at 1250 °C. (B) 60:20:20 sintered at 1200 °C, 50:20:30 sintered at 1250 °C and 60:20:20 sintered at 1250 °C.]

devido à decomposição da matéria-prima e eliminação dos voláteis. Assim, a esmaltação feita antes ou depois da pré-queima tem uma relação direta com a viscosidade do esmalte e da distribuição granulométrica do mesmo. O crescimento do tamanho dos poros ocorre com o aumento da temperatura de queima, sendo que a maior variação ocorre entre a amostra crua e a sinterização a 1000 °C. A partir de 1000 °C ocorre a densificação das amostras pela eliminação do volume total de poros, sendo que a maior variação é encontrada entre 1150 e 1200 °C, o que está coerente com os dados de dilatométrica apresentados na Fig. 2. A formação da fase vítrea ocorre neste intervalo e em grande quantidade, o que acarreta forte sinterização via fase líquida. Comportamentos semelhantes são observados para o estudo da sinterização das amostras 50:20:30 e 60:20:20, ou seja aumento do volume e do tamanho médio de poros da amostra crua para a sinterização de 1000 °C (Figs. 4 e 5). Contudo, como pode ser visto na Fig. 5, a amostra 60:20:20 sinterizada a 1200 °C foi completamente densificada. Este comportamento está de

acordo com a curva de retração linear com a temperatura da Fig. 2 e com os dados de composição química apresentados na Tabela I. Assim, a amostra 60:20:20 que tem a menor razão $\text{SiO}_2/\text{fundentes}$ deve formar vidros a mais baixa temperatura e também de menor viscosidade, o que faz com que densifique a temperaturas menores e mais rapidamente.

A análise de difração de raios X das amostras 60:20:20 e 50:25:25, respectivamente Figs. 6 e 7, mostram que após a queima as fases formadas são típicas da *bone china*, ou seja, anortita e tri-cálcio fosfato [12, 13]. A decomposição do feldspato, que no sistema age como fundente, ocorre entre 1150 e 1200 °C e igualmente para as duas amostras. Isto reforça a tese de que a composição química do vidro formado deve ser mais significativa para a sinterização que a temperatura de formação do vidro em si.

O reflexo da boa sinterização para a microestrutura na amostra com composição 60:20:20 queimadas a 1200 °C é visto nas micrografias da Fig. 8.

A comparação com as outras amostras, inclusive em

temperaturas superiores, revela que a composição 60:20:20 sinterizada na temperatura de 1200 °C leva a formação de uma microestrutura homogênea com baixa porosidade. A amostra 60:20:20 sinterizada a 1250 °C apresenta porosidade aberta superior àquela da amostra sinterizada a 1200 °C. O surgimento de uma porosidade com o aumento da temperatura de queima de materiais contendo OBC já foi observada em trabalho anterior e supõe-se que a formação da porosidade posterior à densificação completa possa estar relacionada à liberação de voláteis, como por exemplo, a água advinda da decomposição da hidroxiapatita, principal fase do OBC.

CONCLUSÕES

A modificação das proporções e tipos das matérias-primas originais, ou seja, a substituição de Cornish stone por feldspato para a fabricação de bone china acarreta numa alteração das proporções óxidos fundentes/SiO₂. Quando fabricada com Cornish stone, a composição é de 50:25:25 (OBC:caulim: Cornish stone). A fabricação de bone china nesta proporção com OBC:caulim:feldspato já apresenta uma maior fundência e uma temperatura de sinterização inferior, mas muito próxima, da composição original inglesa. A modificação para a composição 60:20:20 faz com que ocorra um aumento da relação fundentes/SiO₂ que leva a uma facilitação da sinterização devido à redução da viscosidade do vidro formado durante o processo. Nesta composição, o material sinteriza a 1200 °C, que é cerca de 80 °C abaixo da temperatura de queima da composição inglesa original e apresenta uma microestrutura final muito homogênea e de baixa porosidade. Estudos de resistência mecânica à fratura

e ao impacto, translucidez e alvura, e também de esmaltação são necessários para verificar o potencial industrial desta nova formulação.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP (Proc. 03/12721-2).

REFERÊNCIAS

- [1] W. M. Carty, U. Senapati, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 1 (1998) 3.
 - [2] P. Rado, *An Introduction to the Technology of Pottery*, 2nd Ed., Pergamon Press, Oxford, Inglaterra (1988) p. 266.
 - [3] C. E. L. Franklin, A. J. Forrester, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **74**, 4 (1975) 141.
 - [4] A. Kara, R. Stevens, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 7 (2002) 1095.
 - [5] A. Kara, R. Stevens, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 7 (2002) 1103.
 - [6] T. Ichiko, *J. Ceram. Soc. Jap.* **102**, 5 (1994) 471.
 - [7] P. D. S. S. Pierre, *J. Am. Ceram. Soc.* **37**, 6 (1954) 243.
 - [8] P. D. S. S. Pierre, *J. Am. Ceram. Soc.* **38**, 6 (1955) 217.
 - [9] P. D. S. S. Pierre, *J. Am. Ceram. Soc.* **39**, 4 (1956) 147.
 - [10] R. Y. Miyahara, D. Gouvêa, S. M. Toffoli, *Cerâmica* **53**, 327 (2007) 234.
 - [11] D. Gouvêa, S. Bernard, G. A. V. Alatrística, S. M. Tofolli, *Cerâmica* **53** (2007) 423.
 - [12] A. Kara, R. Stevens, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 5 (2002) 737.
 - [13] A. Kara, R. Stevens, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 5 (2002) 731.
- (*Rec. 18/09/2009, Ac. 27/03/2010*)