

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

OSCAR RUBEM KLEGUES MONTEDO

**PROJETO, CARACTERIZAÇÃO E PREPARAÇÃO DE  
CAMADA DE PROTEÇÃO PARA REVESTIMENTO  
CERÂMICO CONSTITUÍDA POR VITROCERÂMICO  
DO SISTEMA LZSA**

**FLORIANÓPOLIS/SC, MARÇO/2005**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

OSCAR RUBEM KLEGUES MONTEDO

**PROJETO, CARACTERIZAÇÃO E PREPARAÇÃO DE  
CAMADA DE PROTEÇÃO PARA REVESTIMENTO  
CERÂMICO CONSTITUÍDA POR VITROCERÂMICO  
DO SISTEMA LZSA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Aloísio Nelmo Klein

**FLORIANÓPOLIS/SC, MARÇO/2005**

## **Biografia do autor**

O autor graduou-se em Engenharia Química pela então Fundação Educacional do Sul de Santa Catarina – FESSC, hoje Universidade do Sul de Santa Catarina – UNISUL, em dezembro de 1987.

Entre dezembro de 1987 e fevereiro de 1990 trabalhou na Cecrisa Revestimentos Cerâmicos, no município de Criciúma – SC, atuando como chefe do Departamento de Fornos da Cerâmica Portinari.

Em março de 1990 foi aceito no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, no município de São Carlos – SP, tendo obtido o título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos, em agosto de 1992, com a dissertação intitulada “Coeficiente de Transferência de Calor de um Corpo Submerso (cilindro ou esfera) para um Leito Vibro-Fluidizado”.

Entre 1992 e 1993, o autor trabalhou na Cecrisa Revestimentos Cerâmicos, atuando como facilitador do Programa Qualidade Total Cecrisa da Cerâmica Eldorado, hoje U.I. V.

Entre 1993 e 1995, trabalhou na Cerâmica Portobello, no município de Tijucas – SC, tendo atuado com assistente técnico do setor de fornos e escolha da unidade de produção de revestimento cerâmico do tipo monoporosa (Portobello IV).

De setembro de 1995 a agosto de 1996, atuou como gerente de produção da Itagres Revestimentos Cerâmicos.

A seguir, atuou como consultor em empresas como Moliza Revestimentos Cerâmicos, Ceusa Revestimentos Cerâmicos, Gerbi Revestimentos Cerâmicos e Vectra Revestimentos Cerâmicos.

Foi professor adjunto na Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC entre 1996 e 2002, tendo ministrado disciplinas nos cursos de Tecnologia em Cerâmica, do qual também foi coordenador entre 2000 e 2002, Engenharia de Materiais e Engenharia Civil.

Desde 2002 é facilitador do Núcleo de Desenvolvimento Tecnológico – NDT do SENAI/CTCmat – Centro de Tecnologia em Materiais, no município de Criciúma – SC. Além disso, é professor dos cursos de Tecnologia em Eletromecânica e Engenharia Elétrica da Faculdade SATC.

**PROJETO, CARACTERIZAÇÃO E PREPARAÇÃO DE  
CAMADA DE PROTEÇÃO PARA REVESTIMENTO  
CERÂMICO CONSTITUÍDA POR VITROCERÂMICO  
DO SISTEMA LZSA**

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, especialidade Ciência e Engenharia de Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

---

**PROF. DR. ANTONIO PEDRO N. DE OLIVEIRA**

**ORIENTADOR**

---

**PROF. DR. ALOÍSIO NELMO KLEIN**

**COORIENTADOR, EMC/UFSC**

---

**PROF. DR. ALEXANDRE LAGO**

**COORDENADOR, PGMAT/UFSC**

**BANCA EXAMINADORA:**

---

**PROF. DR. DACHAMIR HOTZA**

**DEQA/UFSC**

---

**PROF. DR. JOÃO A. LABRINCHA**

**DEP. ENG. CER. E DO VIDRO/UNIV. AVEIRO**

---

**PROF. DR. ORESTES ALARCON**

**EMC/UFSC**

---

**PROFA. DRA. MARILENA V. FOLGUERAS**

**DEM/UEDESC**

### **Ficha Catalográfica**

MONTEDO, Oscar R. K.

Projeto, caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituída por vitrocerâmico do Sistema LZSA. Florianópolis, UFSC, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2005.

xix, 140 p.

Tese: Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira

1. Materiais cerâmicos 2. Materiais vitrocerâmicos 3. Revestimentos cerâmicos.

I. Universidade Federal de Santa Catarina

II. Título

*A toda minha família, em especial à Lara e à Patrícia*

## **Agradecimentos**

Ao amigo e orientador Antonio Pedro Novaes de Oliveira, exemplo de ser humano e profissional, pelo incentivo ao trabalho, apoio incondicional nos momentos difíceis e preocupação com minha formação e crescimento.

Ao professor Aloísio Nelmo Klein, por acreditar em mim.

Ao SENAI/CTCmat – Centro de Tecnologia em Materiais por disponibilizar a infra-estrutura necessária ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do SENAI/CTCmat, que contribuíram para a obtenção dos dados experimentais, em especial o tecnólogo em cerâmica Fernando Marco Bertan e eng. Rosaura Piccoli, M.Sc.

À Colorminas Colorifício e Mineração Ltda, na pessoa de seu presidente eng. Andrés R. F. Pessler, que disponibilizou pessoal técnico, equipamentos e materiais para o desenvolvimento experimental.

Ao Departamento de Química e Engenharia Ambiental da Universidade de Modena e Reggio Emilia, pelas fusões de fritas e medidas de difratometrias de raios X.

A minha esposa e amiga Patrícia Sehnem Ferro Montedo pela compreensão e apoio.

A toda a minha família, pais e irmãos e famílias, pelo amor, apoio e compreensão.

A todos os profissionais do PGMAT e do LABMAT, em especial os professores que contribuíram decisivamente na minha formação.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

LISTA DE QUADROS.....	04
LISTA DE FIGURAS.....	06
RESUMO.....	12
ABSTRACT.....	13
<b>1 - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
1.1 - Problemática e justificativa.....	14
1.2 - Objetivos.....	18
<b>2 - REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>20</b>
2.1 - Fundamentos teóricos.....	20
2.1.1 - Vidros.....	20
2.1.2 - Estrutura do vidro.....	22
2.1.3 - Vitrocerâmicos.....	24
2.1.4 - Sinterização.....	26
2.1.5 - Cristalização.....	29
2.2 - Sistemas Vitrocerâmicos.....	34
2.2.1 - Vitrocerâmicos baseados no Sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ .....	36
2.2.2 - Vitrocerâmicos baseados no Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .....	37
2.2.3 - Vitrocerâmicos baseados no Sistema $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .....	37
2.2.4 - Vitrocerâmicos baseados no Sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .....	41
2.2.5 - Vitrocerâmicos baseados no Sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .....	41
2.2.6 - Vitrocerâmicos baseados no Sistema $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .....	42
2.2.7 - Vitrocerâmicos baseados no Sistema $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .....	42

2.2.8 - Vitrocerâmicos baseados no Sistema CaO-ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	43
2.2.9 - Vitrocerâmicos baseados no Sistema Li <sub>2</sub> O-ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	43
<b>3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>47</b>
3.1 - Obtenção do vidro desejado.....	48
3.1.1 - Matérias-primas utilizadas.....	48
3.1.2 - Método de processamento.....	50
3.1.3 - Técnicas de caracterização empregadas.....	51
3.1.4 - Critérios de seleção do vidro desejado.....	56
3.1.5 - Obtenção do vidro desejado em escala industrial.....	57
3.2 - Preparação e investigação do material compósito.....	58
3.2.1 - Materiais utilizados na composição dos materiais compósitos.....	58
3.2.2 - Método de processamento.....	59
3.2.3 - Técnicas de caracterização empregadas.....	61
3.3 - Obtenção e caracterização do produto final.....	64
3.3.1 - Obtenção do produto final.....	65
3.3.2 - Caracterização do produto final.....	67
3.4 - Tratamento estatístico dos resultados.....	68
<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>69</b>
4.1 - Obtenção do vidro desejado.....	70
4.1.1 - Caracterização dos vidros.....	70
4.1.2 - Comportamento durante o processo de sinterização.....	74
4.1.3 - Mecanismo de cristalização predominante no sistema investigado.....	79
4.1.4 - Fases presentes após tratamento térmico.....	81
4.1.5 - Microestrutura.....	89
4.1.6 - Coeficientes de expansão térmica (CET) obtidos.....	93
4.2 - Investigação dos materiais compósitos.....	96
4.2.1 - Avaliação do comportamento térmico.....	97
4.2.2 - Investigação da estrutura e microestrutura.....	100

<b>4.2.3 - Investigação da resistência química.....</b>	<b>106</b>
<b>4.2.4 - Investigação do comportamento mecânico.....</b>	<b>107</b>
<b>4.3 - Obtenção e caracterização do produto final.....</b>	<b>112</b>
<b>5 - CONCLUSÕES.....</b>	<b>124</b>
<b>6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES.....</b>	<b>128</b>
<b>7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>129</b>
<b>8 - TRABALHOS PUBLICADOS NO PERÍODO.....</b>	<b>135</b>

## LISTA DE QUADROS

<b>QUADRO 1</b> - Requisitos de projeto para a definição do produto final.....	<b>17</b>
<b>QUADRO 2</b> - Sistemas vitrocerâmicos de maior interesse comercial (BEALL, 1984).....	<b>35</b>
<b>QUADRO 3</b> - Propriedades físicas e tecnológicas de vitrocerâmicos comparados com outros materiais similares (LEONELLI et al., 1998).....	<b>46</b>
<b>QUADRO 4</b> - Composições químicas das matérias-primas utilizadas.....	<b>48</b>
<b>QUADRO 5</b> - Composições mássicas formuladas dos vidros investigados.....	<b>49</b>
<b>QUADRO 6</b> - Quantidades empregadas das matérias-primas para a obtenção das composições formuladas.....	<b>49</b>
<b>QUADRO 7</b> - Composições químicas dos vidros investigados.....	<b>51</b>
<b>QUADRO 8</b> - Composição química da frita LZS4Ax.....	<b>57</b>
<b>QUADRO 9</b> - CET da frita LZS4Ax.....	<b>57</b>
<b>QUADRO 10</b> - Composições mássicas dos materiais compósitos investigados.....	<b>59</b>
<b>QUADRO 11</b> - Densidades medida e calculada dos vidros investigados segundo Appen <sup>1</sup> e Higgins & Sun <sup>2</sup> (NAVARRO, 1991).....	<b>73</b>
<b>QUADRO 12</b> - Propriedades térmicas dos vidros investigados.....	<b>77</b>
<b>QUADRO 13</b> - Coeficientes de expansão térmica das composições investigadas em função da temperatura de tratamento térmico.....	<b>94</b>
<b>QUADRO 14</b> - Propriedades térmicas dos materiais compósitos investigados.....	<b>97</b>
<b>QUADRO 15</b> - Coeficientes de expansão térmica dos materiais compósitos investigados.....	<b>99</b>
<b>QUADRO 16</b> - Absorção d'água a várias temperaturas das composições investigadas (%)......	<b>106</b>
<b>QUADRO 17</b> - Resistência química a várias temperaturas das composições investigadas.....	<b>107</b>
<b>QUADRO 18</b> - Resistência ao risco das composições investigadas.....	<b>108</b>
<b>QUADRO 19</b> - Abrasão profunda das composições investigadas.....	<b>109</b>

<b>QUADRO 20</b> - Brilho e resistência ao risco das amostras testadas.....	<b>115</b>
<b>QUADRO 21</b> - Fração de área desgastada ( $f_{ad}$ ) das amostras testadas.....	<b>117</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> - Variação do volume específico de um vidro e um cristal em função da temperatura.....	<b>21</b>
<b>FIGURA 2</b> - Representação esquemática de: (a) estrutura cristalina ordenada e, (b) uma rede vítrea aleatória da mesma composição. • Silício, o Oxigênio (KINGERY, BOWEN & UHLMANN, 1976).....	<b>23</b>
<b>FIGURA 3</b> - Representação esquemática da sinterização: (a) com presença de fase líquida viscosa e (b) no estado sólido (BARSOUM, 1997).....	<b>27</b>
<b>FIGURA 4</b> - Mecanismos atômicos básicos que podem levar: (a) à redução do tamanho do poro e à mudança de sua forma e (b) à densificação. (c) Ilustração mostrando como o transporte de matéria da superfície convexa para o neck leva à retração e à densificação (BARSOUM, 1997).....	<b>28</b>
<b>FIGURA 5</b> - Energia Livre do núcleo em função do raio (KINGERY, BOWEN & UHLMANN, 1976).....	<b>31</b>
<b>FIGURA 6</b> - Diagrama de fases do Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ : E - eucryptita ( $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ); S - espodumênio- $\beta$ ( $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$ ); R - ortoclásio de lítio ( $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$ ); P - petalita ( $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.8\text{SiO}_2$ ); BE - espodumênio- $\beta_{ss}$ ( $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4-10\text{SiO}_2$ ); C - cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ) (SACMI, 1986).....	<b>38</b>
<b>FIGURA 7</b> - Coeficiente de expansão térmica de soluções sólidas de quartzo- $\beta$ separados de vidros do Sistema $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (STRNAD, 1986).....	<b>39</b>
<b>FIGURA 8</b> - Curvas dilatométricas de soluções sólidas de quartzo preparadas pela cristalização de vidros do Sistema $\text{SiO}_2-\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo: (a) 5% molar de $\text{LiAlO}_2$ , (b) 10% molar de $\text{LiAlO}_2$ , (c) 15% molar de $\text{LiAlO}_2$ , (Q) quartzo (STRNAD, 1986).....	<b>40</b>
<b>FIGURA 9</b> - Curva de distribuição granulométrica da composição LZS6A.....	<b>50</b>
<b>FIGURA 10</b> - Aparato utilizado para a determinação da densidade aparente.....	<b>54</b>
<b>FIGURA 11</b> - Haste utilizada para manter o corpo de prova submerso no mercúrio	<b>54</b>
<b>FIGURA 12</b> - Curva de distribuição granulométrica da composição P20C.....	<b>60</b>

<b>FIGURA 13</b> - Micrografia (vista superior) obtida por MEV (aumento de 25x) da composição P10C mostrando o design utilizado na aplicação do material vitrocerâmico: (a) material vitrocerâmico e (b) superfície vidrada do revestimento cerâmico.....	<b>65</b>
<b>FIGURA 14</b> - Difratoogramas dos vidros investigados: (a) LZS1A, (b) LZS2A, (c) LZS4A e (d) LZS6A. A: $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; ZS: $\text{ZrSiO}_4$ ; Z: $\text{ZrO}_2$ .....	<b>70</b>
<b>FIGURA 15</b> - Durabilidade química dos vidros investigados em função do tempo de ataque em água destilada: LZS1A; LZS2A; LZS4A; x LZS6A.....	<b>71</b>
<b>FIGURA 16</b> - Retração linear dos vidros investigados em função da temperatura: $\blacklozenge$ LZS1A; LZS2A; LZS4A; x LZS6A.....	<b>74</b>
<b>FIGURA 17</b> - Densidade relativa dos vidros investigados em função da temperatura: $\blacklozenge$ LZS1A; LZS2A; LZS4A; x LZS6A.....	<b>75</b>
<b>FIGURA 18</b> - Derivada segunda da densidade relativa em função da temperatura para os vidros investigados: $\blacklozenge$ LZS1A; LZS2A; LZS4A; x LZS6A.....	<b>75</b>
<b>FIGURA 19</b> - Derivada primeira da densidade relativa em função da temperatura para os vidros investigados: $\blacklozenge$ LZS1A; LZS2A; LZS4A; x LZS6A.....	<b>76</b>
<b>FIGURA 20</b> - Termogramas dos vidros investigados na forma de monolitos: (a) LZS1A; (b) LZS2A; (c) LZS4A; (d) LZS6A.....	<b>79</b>
<b>FIGURA 21</b> - Termogramas dos vidros investigados: (a) LZS1A; (b) LZS2A; (c) LZS4A; (d) LZS6A.....	<b>80</b>
<b>FIGURA 22</b> - Difratoogramas do vidro LZS1A tratado termicamente por 10 min: (a) 800°C; (b) 850°C; (c) 900°C. E: espodumênio- $\beta_{ss}$ , D: $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , M: $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , T: tridimita, Z: $\text{ZrO}_2$ , ZS: $\text{ZrSiO}_4$ .....	<b>82</b>
<b>FIGURA 23</b> - Difratoogramas do vidro LZS2A tratado termicamente por 10 min: (a) 800°C; (b) 850°C; (c) 900°C. E: espodumênio- $\beta_{ss}$ , D: $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , M: $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , Q: quartzo- $\alpha$ , T: tridimita, Z: $\text{ZrO}_2$ , ZS: $\text{ZrSiO}_4$ .....	<b>83</b>
<b>FIGURA 24</b> - Difratoogramas do vidro LZS4A tratado termicamente por 10 min: (a) 800°C; (b) 850°C; (c) 900°C. E: espodumênio- $\beta_{ss}$ , D: $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , M: $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , C: cristobalita, Z: $\text{ZrO}_2$ , ZS: $\text{ZrSiO}_4$ .....	<b>83</b>

<b>FIGURA 25</b> - Difratogramas do vidro LZS6A tratado termicamente por 10 min: (a) 800°C; (b) 850°C; (c) 900°C. E: espodumênio- $\beta_{ss}$ , M: $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , C: cristobalita, Z: $\text{ZrO}_2$ , ZS: $\text{ZrSiO}_4$ .....	<b>84</b>
<b>FIGURA 26</b> - Difratogramas das amostras tratadas termicamente a 850°C por 10 min: (a) LZS1A; (b) LZS2A; (c) LZS4A; (d) LZS6A. E: espodumênio- $\beta_{ss}$ , D: $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , M: $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , Q: quartzo- $\alpha$ , T: tridimita, Z: $\text{ZrO}_2$ , ZS: $\text{ZrSiO}_4$ .....	<b>85</b>
<b>FIGURA 27</b> - Difratogramas do vidro LZS1A tratado termicamente por 10 min: (a) amorfo; (b) 650°C; (c) 700°C; (d) 750°C. E: espodumênio- $\beta_{ss}$ , Q: quartzo- $\alpha$ , Z: $\text{ZrO}_2$ , A: $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	<b>86</b>
<b>FIGURA 28</b> - Cristalinidade dos vidros investigados em função da temperatura, tratados termicamente por 10 min: $\blacklozenge$ LZS1A; LZS2A; LZS4A; $\times$ LZS6A.....	<b>87</b>
<b>FIGURA 29</b> - Difratogramas do vidro LZS4A tratado termicamente a 950°C: (a) t = 0 min; (b) t = 5 min; (c) t = 15 min; (d) t = 60 min. E: espodumênio- $\beta_{ss}$ , Q: quartzo- $\alpha$ , ZS: $\text{ZrSiO}_4$ , M: $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ .....	<b>88</b>
<b>FIGURA 30</b> - Cristalinidade do vidro LZS4A tratado termicamente a 950°C.....	<b>88</b>
<b>FIGURA 31</b> - Micrografias obtidas por MEV (BSE) da composição LZS4A, tratada termicamente por 10 min a várias temperaturas: (a) 600°C; (b) 650°C; (c) 700°C; (d) 900°C (atacadas com HF a 2% por 25s).....	<b>89</b>
<b>FIGURA 32</b> - Micrografia obtida por MEV (BSE) da composição LZS4A tratada termicamente a 900°C por 10 min (atacada com HF a 2% por 25s).....	<b>90</b>
<b>FIGURA 33</b> - Composição química parcial realizada por EDS da fase cristalina identificada na Figura 32.....	<b>90</b>
<b>FIGURA 34</b> - Micrografias obtidas por MEV (BSE) das composições investigadas, tratadas termicamente a 850°C por 10 min: (a) LZS2A; (b) LZS4A; (c) LZS6A (atacadas com HF a 2% por 25s).....	<b>91</b>
<b>FIGURA 35</b> - Micrografias obtidas por MEV (SE) das composições investigadas, tratadas termicamente a 850°C por 10 min: (a) LZS2A; (b) LZS4A; (c) LZS6A (atacadas com HF a 2% por 25s).....	<b>92</b>

<b>FIGURA 36</b> - Micrografias obtidas por MEV (SE) da composição LZS1A (P), tratada termicamente por 10 min a: (a) 700°C; (b) 850°C (atacadas com HF a 2% por 25s).....	<b>93</b>
<b>FIGURA 37</b> - Altura dos picos das principais fases cristalinas formadas das composições investigadas, tratadas termicamente a 850°C por 10 min. E: espodumênio- $\beta_{ss}$ , D: $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , M: $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , Q: quartzo- $\alpha$ , Z: $\text{ZrO}_2$ , ZS: $\text{ZrSiO}_4$ . Detalhe: valor do CET acima das barras ( $\times 10^7 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ).....	<b>95</b>
<b>FIGURA 38</b> - Altura dos picos das principais fases cristalinas formadas da composição LZS4A, tratada termicamente por 10 min. E: espodumênio- $\beta_{ss}$ , D: $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , M: $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , Q: quartzo- $\alpha$ , Z: $\text{ZrO}_2$ , ZS: $\text{ZrSiO}_4$ . Detalhe: valor do CET acima das barras ( $\times 10^7 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ).....	<b>95</b>
<b>FIGURA 39</b> - Retração linear dos materiais compósitos investigados: ( ) P; ( ) P10A; ( ) P20A; (x) P10B; ( ) P20B; ( ) P10C; ( ) P20C.....	<b>99</b>
<b>FIGURA 40</b> - Difractogramas das amostras tratadas termicamente a 850°C por 10 min: (a) P; (b) P10A; (c) P20A. A: $\text{Al}_2\text{O}_3$ , E: espodumênio- $\beta_{ss}$ , Q: quartzo- $\alpha$ , ZS: $\text{ZrSiO}_4$ .....	<b>100</b>
<b>FIGURA 41</b> - Difractogramas das amostras tratadas termicamente a 850°C por 10 min: (a) P; (b) P10B; (c) P20B. E: espodumênio- $\beta_{ss}$ , Q: quartzo- $\alpha$ , ZS: $\text{ZrSiO}_4$ .....	<b>101</b>
<b>FIGURA 42</b> - Difractogramas das amostras tratadas termicamente a 850°C por 10 min: (a) P; (b) P10C; (c) P20C. E: espodumênio- $\beta_{ss}$ , M: $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , Q: quartzo- $\alpha$ , ZS: $\text{ZrSiO}_4$ .....	<b>102</b>
<b>FIGURA 43</b> - Difractogramas das amostras tratadas termicamente a 850°C por 10 min: (a) P10A; (b) P20A; (c) P10B; (d) P20B; (e) P10C; (f) P20C. E: espodumênio- $\beta_{ss}$ , M: $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , ZS: $\text{ZrSiO}_4$ , Z: $\text{ZrO}_2$ .....	<b>102</b>
<b>FIGURA 44</b> - Micrografias obtidas por MEV (BSE) das composições investigadas, tratadas termicamente a 800°C por 10 min: (a) P; (b) P10A; (c) P20A; (d) P10B; (e) P20B; (f) P10C; (g) P20C (atacadas com HF a 2% por 25s).....	<b>103</b>

<b>FIGURA 44</b> - Micrografias obtidas por MEV (BSE) das composições investigadas, tratadas termicamente a 800°C por 10 min: (a) P; (b) P10A; (c) P20A; (d) P10B; (e) P20B; (f) P10C; (g) P20C (atacadas com HF a 2% por 25s) (Continuação).....	<b>104</b>
<b>FIGURA 45</b> - Micrografias obtidas por MEV (SE) das composições investigadas, tratadas termicamente a 800°C por 10 min: (a) P; (b) P10A; (c) P20B; (d) P10C (atacadas com HF a 2% por 25s).....	<b>105</b>
<b>FIGURA 46</b> - MRF em função da temperatura das composições investigadas..	<b>110</b>
<b>FIGURA 47</b> - Micrografia obtida por MEV (corte transversal) da composição P20C (atacada com HF a 2% por 25s).....	<b>114</b>
<b>FIGURA 48</b> - Micrografias obtidas por MEV (corte transversal) das composições: (a) P10C (200x); b) P20C (200x); (c) P20B (100x); (d) P20B (400x) (atacadas com HF a 2% por 25s).....	<b>115</b>
<b>FIGURA 49</b> - Micrografias obtidas por MO (aumento de 5x) das amostras riscadas com pedra topázio: (a) superfície vidrada sem a camada de proteção; (b), (c) e (d) superfície vidrada contendo a camada de proteção composta pelo compósito P20C aplicado na forma de pontos.....	<b>117</b>
<b>FIGURA 50</b> - Micrografias obtidas por MO das superfícies vidradas contendo as composições aplicadas na forma de pontos, abrasionadas a 2.000 giros: (a) P20C (5x); (b) P (20x); (c) P10C (20x); (d) P20C (20x) (sem ataque).....	<b>119</b>
<b>FIGURA 51</b> - Micrografias obtidas por MO (aumento de 20x) das superfícies vidradas contendo a composição P20C aplicada na forma de pontos, abrasionadas a: (a) 150 giros; (b) 300 giros; (c) 800 giros; (d) 1.000 giros; (e) 2.000 giros; (f) 3.000 giros; (g) 4.000 giros; (h) 6.000 giros (sem ataque).....	<b>120</b>
<b>FIGURA 51</b> - Micrografias obtidas por MO (aumento de 20x) das superfícies vidradas contendo a composição P20C aplicada na forma de pontos, abrasionadas a: (a) 150 giros; (b) 300 giros; (c) 800 giros; (d) 1.000 giros; (e) 2.000 giros; (f) 3.000 giros; (g) 4.000 giros; (h) 6.000 giros (sem ataque) (Continuação).....	<b>121</b>

**FIGURA 52** - Cinética de desgaste da camada vidrada do revestimento cerâmico investigado, contendo uma aplicação do composto P20C na forma de pontos para proteção da camada vidrada do revestimento..... **122**

**FIGURA 53** - Micrografias obtidas por MO (aumento de 20x) das superfícies vidradas das amostras após ensaio de desgaste a 2.000 giros: (a) com a camada de proteção; (b) sem a camada de proteção..... **122**

## RESUMO

Uma camada de proteção para a superfície vidrada de revestimentos cerâmicos, em particular do tipo gres porcelânico esmaltado, constituída por um vitrocerâmico do Sistema LZSA ( $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), foi projetada, caracterizada e preparada neste trabalho. Diversas composições, obtidas a partir de carbonato de lítio, silicato de zircônio, quartzo e espodumênio como matérias-primas, foram fundidas à temperatura de 1480°C para a obtenção dos vidros (fritas). Cada composição foi moída para se obter um pó com diâmetro médio de partícula em torno de 4,6  $\mu\text{m}$  e caracterizada por meio de análise química, durabilidade química, análise térmica diferencial, análise do comportamento durante o processo de sinterização, difratometria de raios X e análise dilatométrica. Usando-se o coeficiente de expansão térmica (CET), sinterabilidade e resistência química como critérios de seleção, a composição LZS4A foi obtida em escala industrial e utilizada, juntamente com alumina, quartzo e silicato de zircônio em percentuais de 0, 10 e 20% em massa, para a obtenção de materiais compósitos. Cada composição foi moída para se obter um pó com diâmetro médio de partícula em torno de 5  $\mu\text{m}$  e caracterizada por meio de análise térmica diferencial, análise dilatométrica, comportamento durante a sinterização, difratometria de raios X, análise microestrutural, absorção d'água, resistência química e comportamento mecânico. Com base nos resultados obtidos, as composições contendo silicato de zircônio como partículas de reforço foram selecionadas para serem aplicadas como camada de proteção sobre a superfície vidrada de um revestimento cerâmico do tipo gres porcelânico. Os resultados mostraram que a resistência ao risco da superfície vidrada do revestimento cerâmico passou de 4 para 9 na escala Mohs, enquanto que o brilho superficial foi reduzido de 96,2 para 71,2 UB. Além disso, o material final foi classificado como PEI 5 com classe de manchabilidade 4.

## ABSTRACT

A protection layer for glazed ceramic tiles, specially glazed porcelainized stoneware tiles, based on a glass-ceramic composition belonging to the LZSA ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ) system, was projected, characterized, and prepared in this work. Different compositions obtained from lithium carbonate, zircon silicate, quartz, and spodumene as raw materials were melted at  $1480^\circ\text{C}$  to obtain glasses. Each glass composition was milled to obtain powders with average particle size of  $4.6\ \mu\text{m}$ , and characterized by chemical analysis, chemical durability, differential thermal analysis, analysis of behavior during sintering, x-ray diffractometry and dilatometric analysis. Using the coefficient of thermal expansion (CTE), sinterability and chemical resistance as selection criteria, LZS4A composition was obtained in industrial scale, and used as well as aluminum oxide, quartz, and zircon silicate with concentration of 0, 10, and 20wt% to obtain composite materials. Each composition was milled to obtain a powder with average particle size of about  $5\ \mu\text{m}$  and characterized by differential thermal analysis, dilatometric analysis, behavior during sintering, x-ray diffractometry, microstructural analysis, water absorption, chemical resistance and mechanical behavior. According to the obtained results, compositions containing zircon silicate as reinforcing particle were chosen to be used as a protection layer over a glazed surface of a glazed porcelainized stoneware tile. Results showed that Mohs' hardness of the ceramic tile glazed surface of the ceramic tile was increased from 4 to 9, while superficial brightness was decreased from 96.2 to 71.2 BU. Besides, the abrasion resistance (PEI method) of the final material was 5, and the stain resistance was class 4.

# 1 - INTRODUÇÃO

## 1.1 - Problemática e justificativa

Tem-se presenciado, nos últimos anos, uma série de mudanças no cenário econômico mundial em virtude da tão falada globalização. Tais mudanças têm impulsionado as empresas a buscar a modernização tecnológica e a competitividade como formas de ganhar espaço no mercado.

No ramo cerâmico, o Brasil, que sempre despontou como um dos principais produtores mundiais de revestimentos cerâmicos, hoje ocupa a quarta colocação (ANFACER, 2004) liderada pela China, cuja tradição na fabricação de revestimentos cerâmicos não é expressiva.

Este cenário mundial tem levado as empresas brasileiras produtoras de revestimentos cerâmicos a travar uma luta árdua e constante na busca por redução nos custos produtivos de seus produtos, redução nas margens de lucro e, por conseguinte, ganho de escala. Em função disto, muito se tem investido ao longo dos últimos anos em tecnologia de automação e otimização dos processos produtivos, podendo-se citar (LEONELLI & MANFREDINI,1996):

- moagem a úmido;
- queima e secagem rápidas em equipamentos a rolos;
- automação e integração das etapas produtivas por meio de software de controle; etc.

Estas mudanças passaram a estar disponíveis cada vez mais a todos os fabricantes de produtos cerâmicos que, dispondo de crédito, tiveram acesso às mais novas tecnologias mundiais. Ou seja, a diferença entre os grandes e os pequenos fabricantes, tecnologicamente, passou a ser progressivamente menor.

Por outro lado, mudanças comportamentais no consumidor, como o aumento no nível de esclarecimento, e institucionais, como a criação do código de defesa do consumidor, aqui no Brasil, têm levado o cliente a exigir produtos técnica e esteticamente diferenciados, com forte apelo à qualidade.

Desta forma, as indústrias cerâmicas têm sido pressionadas a agregar valor ao produto para atrair a preferência do cliente, que dispunha cada vez mais de produtos similares em preço e

qualidade. Surgiu, então, a necessidade de inovar tecnologicamente, criando produtos diferenciados, seguros e ecologicamente corretos e que apresentassem soluções técnicas que atendessem aos apelos do cliente.

Assim, ao longo dos tempos, novas tecnologias têm permitido o desenvolvimento de novos produtos, tais como os produtos de monoqueima, as peças especiais e os produtos de terceira e quarta queimas, além de, mais recentemente (1984 na Itália e 1996 no Brasil), o gres porcelânico.

Especificamente com respeito ao gres porcelânico, revestimento cerâmico com propriedades técnicas e características estéticas marcantes, apesar de sua alta resistência à flexão e ao risco e sua baixa absorção d'água, quando polido sua porosidade fechada fica exposta na superfície, permitindo a intrusão de sujeira nos poros e reduzindo a resistência ao manchamento. Invariavelmente, isto leva a uma redução na classificação do produto segundo a norma ISO 10545. Por outro lado, o mercado nacional tradicionalmente tem demonstrado maior preferência pelos produtos que apresentam alto brilho. Para obter-se um gres porcelânico com alto brilho e, ao mesmo tempo, com alta resistência ao manchamento, alguns fabricantes têm optado por aplicar uma camada vítrea sobre a superfície livre de gres porcelânico para reduzir a porosidade superficial. No entanto, esta camada apresenta baixa resistência ao risco.

Assim, surge um audacioso desafio a ser superado, imposto pelo mercado aos produtores de revestimentos cerâmicos: produzir um produto técnico, de alto brilho, com elevadas resistências ao risco, ao manchamento e ao desgaste, e que seja agradável esteticamente a um custo compatível.

Seguindo esta tendência de evolução tecnológica, os Materiais Vitrocerâmicos, objeto de estudo deste trabalho, têm se mostrado uma alternativa interessante para se obter um produto tecnicamente diferenciado. Há muitos trabalhos publicados acerca de vitrocerâmicos (BEALL, 1986; FOLGUERAS, 2001; KINGERY, BOWEN & UHLMANN, 1976; MANFREDINI, PELLACANI & RINCÓN, 1997; NAVARRO, 1991; PAUL, 1990; SILVEIRA, 2001; STRNAD, 1986; VARSHNEYA, 1994), inclusive na área de cerâmica de revestimentos (BARBIERI et al., 1997; LEONELLI & MANFREDINI, 1996; RINCÓN & ROMERO, 1996). Alguns exemplos de sucesso de aplicação de materiais vitrocerâmicos como revestimentos cerâmicos são o produto italiano comercialmente registrado como Enduro (placa cerâmica

recoberta com um esmalte vitrocerâmico) produzido há cerca de vinte anos pela Indústria Cerâmica Marazzi, em um processo denominado Fire Stream, e o produto japonês sob a marca comercial Neoparies (produto vitrocerâmico sinterizado). Ambos, apesar do sucesso, são resultados de tecnologias de difícil difusão nos dias atuais. A tecnologia empregada para a produção do produto Enduro é conceitualmente simples, porém de difícil aplicação. Uma placa cerâmica é sinterizada em um forno a rolos e, na zona de alta temperatura, recebe uma camada de um esmalte vitrocerâmico por meio de um dispositivo instalado no teto do forno. No caso do Neoparies, produz-se uma frita que, colocada em moldes refratários, sinteriza com presença de fase líquida viscosa. O produto é praticamente isento de poros, entretanto tem baixa resistência ao risco. Os dois casos apresentam sérias restrições tecnológicas e de custo, que inviabilizariam sua implantação nos processos de produção de revestimentos cerâmicos atualmente existentes. O desenvolvimento de uma solução técnica e tecnologicamente viável para a produção de um revestimento cerâmico, baseado em um vitrocerâmico, utilizando-se da tecnologia atualmente presente nas indústrias, poderia permitir um salto em inovação tecnológica, de qualidade e de diferenciação de produto, portanto de competitividade, às empresas brasileiras.

Dentre os vários sistemas vitrocerâmicos investigados, destaca-se o Sistema LZS ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ ) (OLIVEIRA, 1997). Este sistema apresenta algumas propriedades interessantes devido às fases cristalinas formadas silicato de zircônio ( $\text{ZrSiO}_4$ ) e dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), tais como elevadas resistências à flexão, à abrasão e química. Entretanto, o Sistema LZS apresenta um coeficiente de expansão térmica (CET) muito elevado ( $90-110 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) para a aplicação em revestimentos cerâmicos.

Uma alternativa, por outro lado, seria a adição de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na composição, já que poderia formar-se a fase cristalina espodumênio- $\beta$  ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ). Esta fase possui baixo CET ( $9 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) e quantidades apropriadas desta fase poderiam ajustar o CET deste novo sistema vitrocerâmico, denominado LZSA. Testes preliminares (MONTEDO, OLIVEIRA & KLEIN, 2001) deste sistema mostraram que a variação no teor de alumina permite a obtenção de uma larga faixa de CET ( $46-75 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ).

Por outro lado, dentro do contexto apresentado até aqui, a investigação deste novo sistema mostrou ainda uma baixa resistência ao risco (dureza 6 na Escala Mohs). Para superar esta limitação, foi testada a inclusão de partículas de reforço; isto é, foi preparado um material

compósito cuja matriz é constituída por um vitrocerâmico LZSA e partículas cristalinas de alumina ( $Al_2O_3$ ), quartzo ( $SiO_2$ ) ou silicato de zircônio ( $ZrSiO_4$ ), obtidas a partir de matérias-primas naturais, foram utilizadas como reforço. Testes preliminares com a inclusão de cada uma destas matérias-primas ao Sistema LZSA elevaram a resistência ao risco do material a valores de até 9 na Escala Mohs. Assim, descobriu-se uma oportunidade potencialmente interessante de estudo do Sistema LZSA para a aplicação em revestimentos cerâmicos, utilizando-se das tecnologias atualmente empregadas nas empresas brasileiras.

Desta forma, foram definidos os requisitos adotados para a definição do produto final, mostrados no Quadro 1.

**QUADRO 1 - Requisitos para a definição do produto final**

<b>Requisitos de projeto</b>	<b>Descrição</b>	<b>Características desejadas</b>
Brilho superficial	Vidrado contendo elevado brilho	Vidrado contendo elevado brilho
	Existência de camada de proteção	Altura da camada (h) e livre caminho médio ( $\bar{\lambda}$ ) adequados para evitar o contato dos elementos de desgaste na camada vidrada
Durabilidade	Vida útil elevada do produto	Boa aderência do compósito à camada vidrada, compósito com elevada resistência ao desgaste e resistência ao risco do produto final igual ou superior a 8 na Escala Mohs
Economia	Baixo consumo energético	Baixa temperatura de cristalização
Tecnologia	De fácil obtenção, utilizando tecnologias de domínio industrial	Aplicação por serigrafia em processo de terceira queima à baixa temperatura
Estética	Design agradável	Pontos circulares geometricamente distribuídos na superfície e com dimensões adequadas para serem aplicados com as tecnologias existentes

Para que o produto final apresentasse elevada vida útil, isto é, manutenção de suas características por um longo período de tempo, duas condições essenciais precisariam ser obtidas: elevada resistência ao desgaste do material a ser aplicado e condições de aplicação apropriadas para evitar o contato de elemento de desgaste na superfície vidrada do revestimento.

O material foi aplicado na forma de pontos circulares, por otimizar a relação volume de material aplicado e área de aplicação, e regularmente distribuídos na superfície vidrada, para permitir a obtenção de um valor de livre caminho médio uniforme. Além disso, o diâmetro dos pontos e o livre caminho médio não poderiam ser tão pequenos que não pudessem ser aplicados com boa definição geométrica com a tecnologia existente. Por outro lado, o livre caminho médio não poderia ser grande demais que não evitasse o contato de elementos de desgaste na superfície, assim como a altura da camada aplicada, que deveria ser suficientemente grande. O material foi aplicado por serigrafia plana, visto que esta tecnologia é atualmente de domínio industrial e de baixo custo. Além disso, a temperatura de cristalização do material a ser usado como camada de proteção deveria ser baixa para permitir economia energética.

## **1.2 - Objetivos**

Este trabalho tem como objetivo geral modificar a composição de um vitrocerâmico do Sistema LZS, buscando sua adequação para uso como camada de proteção superficial de um revestimento cerâmico do tipo gres porcelânico esmaltado, com o intuito de melhorar as resistências ao risco e ao desgaste e obter-se um produto brilhante e agradável esteticamente.

Para isto, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

a) obtenção do vidro desejado:

- ajustar a composição de um vitrocerâmico do Sistema LZS, obtendo-se um novo sistema vitrocerâmico, denominado LZSA, que seja compatível com a camada vítrea de um gres porcelânico esmaltado;
- obter e caracterizar o Sistema LZSA;
- estudar o comportamento do Sistema LZSA durante o processo de sinterização;
- obter o vidro e o vitrocerâmico em escala industrial;

b) investigação dos materiais compósitos;

c) obtenção e caracterização do produto final:

- desenvolver um design para a aplicação dos materiais compósitos, que torne perceptível o brilho da superfície vidrada do gres porcelânico esmaltado, compatível com as exigências do mercado;
- desenvolver a tecnologia de aplicação da camada de proteção dos materiais compósitos desenvolvidos;
- estudar o mecanismo envolvido no aumento da resistência ao risco do material;
- caracterizar o produto obtido, comparar com as características do produto desejadas e ajustá-las para obter o produto final.

## 2 - REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 - Fundamentos teóricos

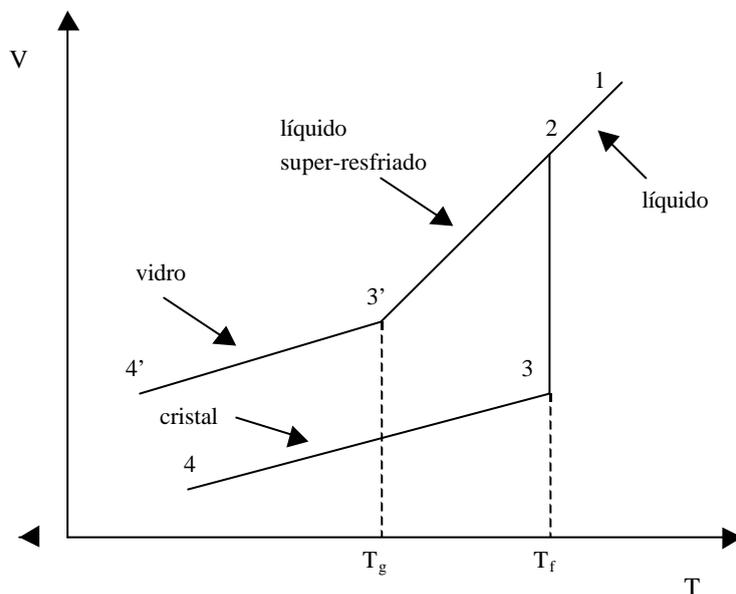
#### 2.1.1 - Vidros

A maioria dos vidros industriais pertence ao mais importante grupo de sólidos inorgânicos não cristalinos (KINGERY, BOWEN & UHLMANN, 1976) e sua principal característica é a ausência de um ordenamento estrutural periódico de longo alcance, como é característico dos materiais cristalinos.

Segundo a ASTM – American Society for Testing and Materials, vidro é um produto inorgânico fundido que foi resfriado até um estado rígido sem experimentar cristalização. A expressão “estado rígido” é um tanto vaga e necessita de uma melhor compreensão para que se possa melhor caracterizar um vidro.

Os vidros também diferem dos sólidos cristalinos pela inexistência de um ponto de fusão definido (ou temperatura de *liquidus*). O ponto de fusão, característico de sólidos cristalinos, representa a temperatura em que as fases sólida e fundida coexistem em equilíbrio. Na verdade, os materiais vítreos possuem um intervalo de fusão, entre uma temperatura em que o material é sólido e uma temperatura em que ele está em um estado fundido. Talvez por este motivo, os vidros sejam mais bem caracterizados por meio do conceito de *temperatura de transição vítrea*. Para ilustrar este conceito, consideremos a variação do volume específico em função da temperatura (Figura 1).

Quando se resfria lenta e gradualmente um material fundido, observa-se uma redução progressiva do volume específico deste (trecho 1-2), até que se atinja um estado de equilíbrio em que sólido e líquido passam a coexistir ao mesmo tempo. Nesta temperatura, conhecida como temperatura de fusão, há uma forte redução no volume específico e a temperatura permanece constante enquanto a transformação líquido-sólido ocorre (trecho 2-3). Após esta transformação, uma posterior redução na temperatura implica em uma contínua redução do volume específico (trecho 3-4).



**FIGURA 1 -** Variação do volume específico de um vidro e um cristal em função da temperatura

Por outro lado, se o resfriamento for suficientemente rápido, não haverá tempo para ocorrer a cristalização e um material não ordenado será obtido, em um estado metaestável denominado líquido super-resfriado (trecho 2-3'). Durante a redução da temperatura deste líquido super-resfriado, observa-se um aumento contínuo em sua viscosidade até que se atinja um valor entre  $10^{13}$  e  $10^{13,5}$  Pa.s. A temperatura em que se observa uma mudança na inclinação da curva volume específico x temperatura, culminando com o valor da viscosidade comentado anteriormente, é dita *Temperatura de Transição Vítrea*,  $T_g$ . A partir desta temperatura, um sólido não cristalino ou material vítreo passa a existir e sua contração é similar àquela do sólido cristalino (trecho 3'-4').

Pode-se dizer que o motivo pelo qual a solidificação de um material em um estado vítreo ocorre é o contínuo aumento da viscosidade produzido durante seu resfriamento, impedindo a formação de uma rede cristalina por meio do agrupamento ordenado de seus átomos (NAVARRO, 1991). A temperatura de transição vítrea representa, então, o limite entre o estado

viscoplástico e o estado sólido (rígido) de um corpo vítreo, independente de sua composição química.

Portanto, a uma temperatura superior a  $T_g$  o material vítreo é deformável e abaixo desta ele é mecanicamente rígido e frágil. Desta forma, a  $T_g$  passa a ter um importante papel tecnológico no processamento do material. Entretanto, as propriedades de um vidro não são determinadas unicamente pela temperatura, mas também pela velocidade de resfriamento com que o mesmo foi obtido. Quanto menor a taxa de resfriamento aplicada, maior será a contração experimentada pelo vidro (NAVARRO, 1991), como um resultado do fenômeno de relaxação estrutural característico do vidro.

Para NAVARRO (1991), os vidros são substâncias termodinamicamente instáveis, estruturalmente desordenadas, quimicamente complexas e variadas, e tecnologicamente com propriedades e aplicações muito diversas.

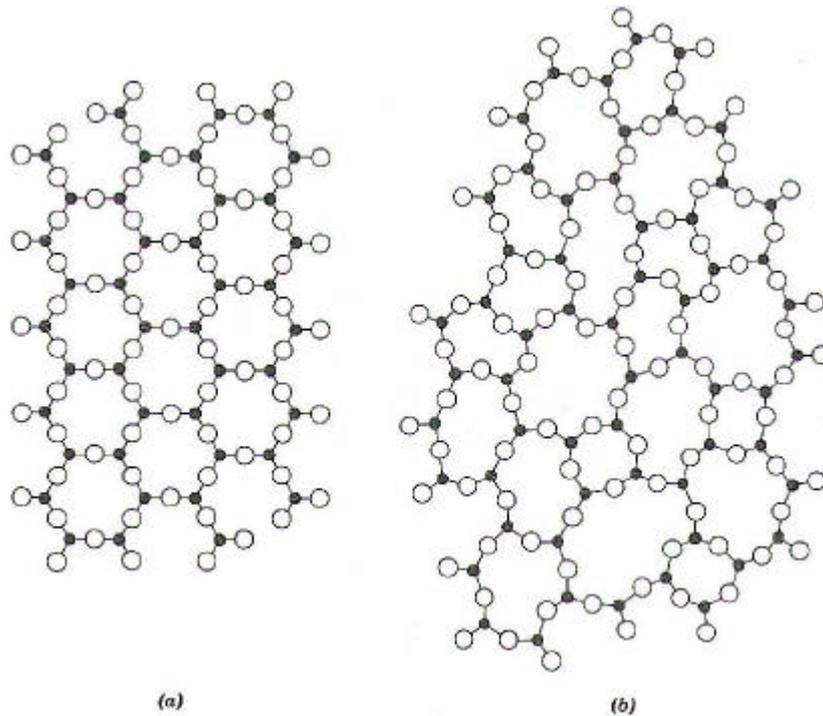
### **2.1.2 - Estrutura do vidro**

A formação do vidro é um fenômeno cinético. Em princípio, qualquer líquido poderá formar um vidro se certas condições forem satisfeitas, como resfriá-lo suficientemente rápido a uma temperatura abaixo de seu intervalo de transformação. Um bom material formador de vidro é aquele em que a taxa de cristalização é muito baixa em relação à taxa de resfriamento. Vários modelos tentando descrever a estrutura de um vidro já foram propostos.

Goldschmidt (PAUL, 1990) afirmou que há uma relação entre a habilidade do óxido de formar vidro e a razão entre os tamanhos relativos dos elementos presentes. Óxidos formadores de vidros são aqueles em que a razão entre raios iônicos  $R_A/R_O$ , para um vidro de fórmula geral  $A_mO_n$ , varia entre 0,2 e 0,4. Calculando o número máximo de ânions que poderiam circundar um cátion, Goldschmidt concluiu que o pré-requisito para a formação do vidro é que o óxido possua a configuração tetraédrica. Entretanto, o óxido de berílio ( $BeO$ ) com  $R_{Be}/R_O \sim 0,221$  não forma vidro.

Zachariassen (NAVARRO, 1991; PAUL, 1990) propôs um modelo em que os vidros são vistos como arranjos tridimensionais, mas com ausência de simetria e periodicidade, em que não

há ordem de longo alcance. A Figura 2a é uma ilustração que representa, esquematicamente, a estrutura bidimensional de um cristal e a Figura 2b a de um vidro.



**FIGURA 2** - Representação esquemática de: (a) estrutura cristalina ordenada e, (b) uma rede vítrea aleatória da mesma composição. • Silício, o Oxigênio (KINGERY, BOWEN & UHLMANN, 1976)

Segundo Zachariasen, o conjunto de regras a seguir deve ser satisfeito para que um óxido seja considerado formador de vidro:

- nenhum átomo de oxigênio pode estar ligado a mais de dois átomos do elemento A;
- o número de átomos de oxigênio envolvendo o átomo de A deve ser pequeno (3 ou 4);
- os oxigênios poliédricos devem ser compartilhados por meio dos vértices e não das arestas ou das faces;
- pelo menos três vértices de cada poliedro devem estar compartilhados.

Apesar da hipótese de Zachariasen ser amplamente aceita, ela apresenta certo número de limitações, como aquelas expostas por Bray e por Hagg (PAUL, 1990).

Smekal (PAUL, 1990) propôs que a existência de mais de um tipo de ligação química é importante para a formação do vidro. De acordo com Smekal, substâncias formadoras de vidros com ligações distintas podem ser divididas em três classes:

- compostos inorgânicos, tais como o  $\text{SiO}_2$  e o  $\text{B}_2\text{O}_3$ , onde as ligações A-O são parcialmente covalentes e parcialmente iônicas;
- elementos, como S e Se, tendo estruturas características com ligações covalentes dentro destas estruturas e forças de Van der Waals entre elas;
- compostos orgânicos contendo grandes moléculas com ligações covalentes dentro da molécula e forças de Van der Waals entre elas.

Outras hipóteses têm sido propostas, como as de Sun, de Winter e de Rawson, mas nenhuma delas tem sido capaz de explicar satisfatoriamente a formação do vidro (PAUL, 1990).

### **2.1.3 - Vitrocerâmicos**

Entre os anos 40 e 50, nos EUA, duas linhas de pesquisa independentes trouxeram à tona a perspectiva de uma nova família de materiais de alto potencial aplicativo, que hoje se conhece como materiais vitrocerâmicos (PANNHORST, 1995).

A primeira linha de pesquisa foi conduzida por Stookey na Corning Glass Works (PANNHORST, 1995) ao estudar a nucleação de vidros. Stookey descobriu, acidentalmente, que alguns dos vidros fotonucleados que ele vinha investigando transformavam-se em materiais altamente cristalinos e com uma microestrutura muito fina (cristais da ordem de microns), por meio de um processo de recozimento. Posteriormente, ele descobriu que resultados similares poderiam ser obtidos com a utilização de agentes nucleantes em lugar do processo de fotonucleação. O primeiro dos agentes nucleantes revelado por Stookey foi o  $\text{TiO}_2$ , que também atua em vários outros sistemas vítreos. Posteriormente, outros agentes nucleantes foram descobertos, como  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , haletos e fosfatos, dentre outros.

A segunda linha iniciou com a descoberta de Hümmel em 1951 (PANNHORST, 1995) de que agregados cristalinos de eucryptita- $\beta$  ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) resultavam em expansão

volumétrica negativa. Rapidamente foi percebida a perspectiva de se criar materiais resistentes ao choque térmico e altamente estáveis dimensionalmente. A partir disto, uma família de materiais pôde ser definida, denominada cristais de solução sólida com alto teor de quartzo ( $\text{H-quartz}_{\text{ss}}$ ).

Os materiais vitrocerâmicos apresentam duas grandes vantagens sobre os cerâmicos tradicionais: podem ser produzidas microestruturas de grãos muito finos e com altas velocidades de processamento. A partir da década de 60, muitas empresas de vidro e institutos de pesquisa passaram a pesquisar materiais vitrocerâmicos e o sistema mais estudado foi o  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (LAS), principalmente porque este sistema pertence a uma família que pode ser nucleada de maneira muito eficiente pelo  $\text{TiO}_2$  (PANNHORST, 1995).

Vitrocerâmicos são materiais sólidos policristalinos contendo, normalmente, certa quantidade de fase vítrea residual, preparados a partir de composições do vidro precursor específicas para esta finalidade e que foram submetidos à cristalização controlada para a obtenção de propriedades específicas. Segundo Strnad (1986), os vitrocerâmicos podem ser considerados materiais compósitos não porosos consistindo de cristais arbitrariamente orientados muito finos (da ordem de nanômetros), uniformemente distribuídos ao longo do vidro. Estas características típicas se refletem em um grande número de propriedades dos vitrocerâmicos que os diferenciam dos materiais cerâmicos convencionais. Estas propriedades dependem das propriedades físicas e químicas e da forma, tamanho, distribuição e fração volumétrica das fases presentes. No entanto, de forma geral, os materiais vitrocerâmicos podem ser caracterizados pelas seguintes propriedades:

- alta tenacidade;
- altas resistências à flexão, à abrasão e ao risco;
- ampla faixa de coeficientes de expansão térmica, podendo mesmo alcançar valores negativos, conferindo resistência ao choque térmico;
- alta resistividade elétrica;
- alta resistência química (dependendo fortemente da composição química);
- podem ser facilmente coloridos;
- podem ser opacos ou até mesmo transparentes, dependendo do tamanho dos cristais.

Ao longo do tempo, muitas pesquisas foram realizadas com o objetivo de se encontrar agentes nucleantes que favorecessem de forma eficiente a cristalização volumétrica. Entre 1966 e 1976, na Rússia, nos EUA e na Suécia, novas perspectivas foram criadas no desenvolvimento de vitrocerâmicos por meio da sinterização a partir do pó do vidro precursor. Tornou-se, assim, possível obter-se estes materiais em ciclos produtivos relativamente curtos e utilizando os equipamentos industriais já existentes em muitas fábricas (RABINOVICH, 1985).

Assim, tem surgido a necessidade de se estudar o comportamento destes materiais sinterizados, sobretudo visando o controle dos processos de sinterização e cristalização, de acordo com os fundamentos teóricos brevemente descritos a seguir.

#### **2.1.4 - Sinterização**

No processo tradicional de produção de revestimentos cerâmicos, um corpo cerâmico poroso é obtido a partir do pó e submetido à etapa de queima, que lhe confere maior densificação e melhores propriedades químicas, físicas e mecânicas. Estas modificações ocorridas durante a queima do material são atribuídas em grande parte à *sinterização*. Vitrocerâmicos sinterizados têm sido obtidos a partir do processamento do pó e um posterior tratamento térmico combinado de sinterização e cristalização.

Há vasta bibliografia abordando os aspectos relevantes da sinterização, como em Kingery, Bowen & Uhlmann (1976), Reed (1995), Van Vlack (1984) e, especialmente, em Barsoum (1997) e Thümmeler & Oberacker (1995).

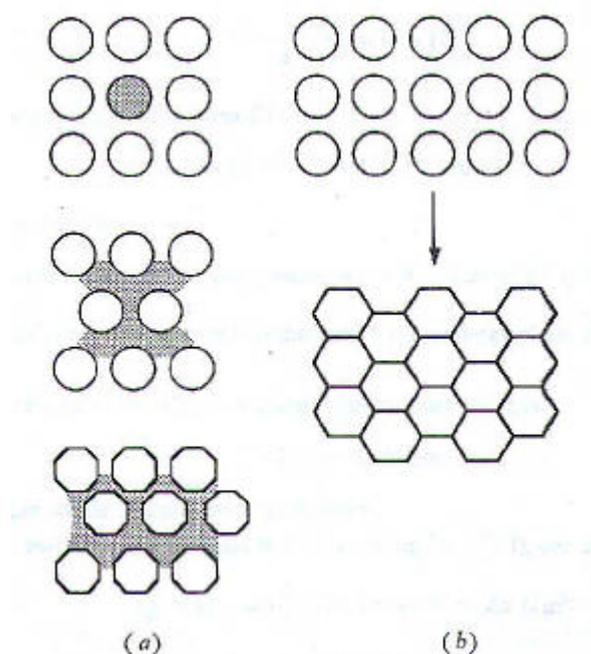
A sinterização pode ser compreendida como um conjunto de transformações ativadas mediante um tratamento térmico apropriado, em que uma redução da superfície específica do material e de sua porosidade permite a obtenção de um corpo compacto e resistente. A força motriz para a sinterização é a redução da energia livre do sistema, conseguida mediante:

- diminuição da superfície específica devido ao crescimento das áreas de contato da partícula;
- diminuição do volume do poro e/ou esferoidização destes;
- eliminação das concentrações dos defeitos de rede de não-equilíbrio (defeitos de ponto, discordâncias) na massa de pó, sendo residual do processo de conformação;

- eliminação de estados de não-equilíbrio devido à solubilidade sólida mútua ou pela reatividade química, no caso de sistemas multicomponentes.

A sinterização pode ocorrer segundo um dos dois principais mecanismos seguintes:

a) sinterização no estado sólido, em que não ocorre fusão ou formação de fase líquida e o transporte de matéria ocorre por difusão. Neste caso, pode ocorrer com ou sem solubilidade sólida dos componentes (Figura 3b);

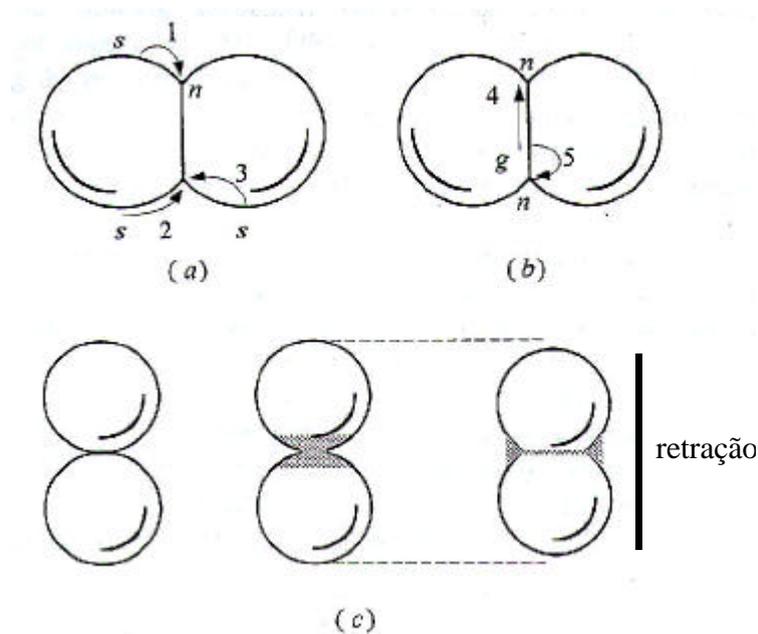


**FIGURA 3** - Representação esquemática da sinterização: (a) com presença de fase líquida viscosa e (b) no estado sólido (BARSOUM, 1997)

b) sinterização com fase líquida, em que uma das fases presentes funde e o transporte de matéria ocorre por movimento capilar do líquido formado e da difusão através deste. Aqui, é importante observar que a quantidade de fase líquida pode chegar a 30% em volume na temperatura de sinterização, desde que o líquido possua uma boa molhabilidade em relação ao sólido e que haja uma boa solubilidade do sólido no líquido.

Sendo a sinterização um processo ativado pela temperatura, os possíveis mecanismos de transporte de matéria são:

- evaporação e condensação: a matéria é transportada em fase gasosa da superfície convexa para os pontos de contato (neck), devido a uma diferença de pressão de vapor entre as duas regiões (caminho 1 da Figura 4a);



**FIGURA 4** - Mecanismos atômicos básicos que podem levar: (a) à redução do tamanho do poro e à mudança de sua forma e (b) à densificação. (c) Ilustração mostrando como o transporte de matéria da superfície convexa para o neck leva à retração e à densificação (BARSOUM, 1997)

- difusão superficial: o transporte de matéria ocorre da superfície convexa da partícula para a côncava do neck (caminho 2 da Figura 4b);
- difusão volumétrica: o transporte de matéria ocorre no interior da partícula por meio das lacunas ou dos interstícios (caminhos 3 e 5 das Figuras 4a e 4b);
- difusão de contorno de grão: os componentes difundindo encontram no contorno de grão energia suficiente para serem transportados em direção ao neck, que é uma região de baixa energia. Este mecanismo, por isto, requer pouca energia de ativação (caminho 4 da Figura 4b);

- escoamento viscoso: neste mecanismo, a deformação plástica ou o escoamento viscoso ocorre em função de gradientes de pressão, ocasionados pelos gradientes de raios de curvatura, levando à densificação. Este mecanismo é predominante nos sistemas vítreos.

O processo de sinterização pode ser descrito por um modelo composto de três etapas:

- a) primeira etapa: nesta etapa forma-se uma ponte entre partículas em contato, denominada “neck”. O centro das partículas aproxima-se muito pouco e, como consequência, as partículas de pó ainda mantêm sua identidade. A retração é pequena;
- b) etapa intermediária: também conhecida como densificação, esta etapa se caracteriza por um forte crescimento do neck e cada partícula começa a perder sua identidade. Ocorrem forte retração e aumento da densidade aparente. A porosidade ainda é aberta;
- c) etapa final: os poros diminuem de tamanho e assumem a forma arredondada. Como consequência, perde-se a conexão entre eles e a densidade aparente pode se aproximar da teórica (cerca de 90 a 95%). Além disso, ocorre o coalescimento.

### **2.1.5 - Cristalização**

A literatura abordando este tema é extensa, podendo-se citar Barsoum (1997), Kingery, Bowen & Uhlmann (1976), Navarro (1991), Partridge (1987), Reed (1995), Rincón (1992), Rogers (1970) e Zanotto (1996).

Considerando o resfriamento de um líquido ou de uma massa fundida, pode-se dizer que a cristalização é o fenômeno por meio do qual uma fase desordenada dá origem a um sólido estruturalmente ordenado e estável, ao ultrapassar a temperatura de liquidus, devido à redução de sua energia.

As substâncias vítreas possuem energia livre maior do que aquele referente ao seu equilíbrio termodinâmico e, sob condições apropriadas, elas podem se transformar em espécies cristalinas estáveis. Nestes casos, a cristalização recebe o nome de *devitrificação*, pois este fenômeno é oposto à natureza do vidro. Para muitas composições de vidros, principalmente

aquelas comercialmente usadas para a produção em grande escala, a devitrificação tem sido evitada, já que ela pode interferir no trabalho de moldagem do vidro (PARTRIDGE, 1987).

Tammann (NAVARRO, 1991) estabeleceu os princípios iniciais gerais que governam o fenômeno da devitrificação, composto principalmente por dois mecanismos: *nucleação* e *crescimento de cristais*. Enquanto a nucleação é um processo altamente crítico na formação da estrutura cristalina em uma escala microcristalina, o crescimento de cristais é de considerável importância na determinação da morfologia do cristal.

Nucleação é a etapa do processo de cristalização em que embriões são formados, tornando-se, subseqüentemente, núcleos cristalinos em grande número. É composta de três fases:

- reunião de certas espécies de átomos por difusão ou outro tipo de movimento;
- mudança estrutural em uma ou mais estruturas intermediárias instáveis;
- formação de núcleos da nova fase.

Cada uma das fases acima citadas possui uma energia de ativação característica. A fase de maior energia de ativação representa a etapa limitante da nucleação.

A nucleação pode ocorrer de duas formas diferentes. A *nucleação homogênea* é aquela em que os núcleos são formados a partir dos próprios constituintes do fundido, isto é, apresentam a mesma composição química do vidro precursor. Por outro lado, a *nucleação heterogênea* é aquela em que os núcleos formam-se sobre interfaces existentes (bolhas, impurezas, agentes nucleantes, etc.) e possuem composição química diferente do vidro precursor.

Pode-se dizer que a nucleação ocorre com redução da *Energia Livre* ( $\Delta G$ ), que é a força motriz deste processo. Todavia, a formação de uma nova fase implica no surgimento de uma nova interface, a qual está associada uma *Energia Interfacial*  $\gamma$ . Como a fase em formação é ainda de tamanho muito pequeno, a área superficial por unidade de volume é grande e, portanto, a *Energia Livre de Superfície* ( $\Delta G_s$ ) assume um valor importante. Mas, à medida que esta nova fase cresce, reduz-se  $\Delta G_s$  e aumenta-se a *Energia Livre Volumétrica* ( $\Delta G_v$ ). Assim, a energia livre resultante é dada por:

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (1)$$

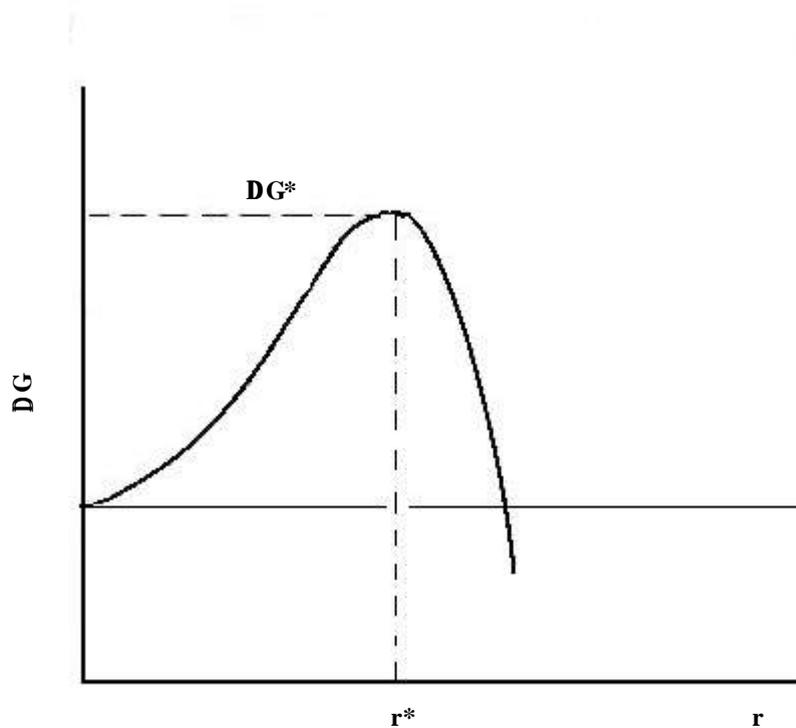
Considerando, por simplicidade, que a nova fase formada tenha a forma esférica e raio  $r$ , a variação da energia livre durante esta transformação de fase é representada pela seguinte equação:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_v \quad (2)$$

Onde:  $\gamma$  = energia interfacial ou tensão superficial;

$\Delta g_v$  = energia livre de Gibbs por unidade de volume.

A Figura 5 representa a energia livre resultante durante o processo de nucleação.



**FIGURA 5** - Energia Livre do núcleo em função do raio (KINGERY, BOWEN & UHLMANN, 1976)

Os núcleos formados que alcançarem um tamanho crítico, representado pelo raio crítico,  $r^*$  (Equação 3), poderão continuar a crescer por meio da deposição de material sobre os mesmos

até a formação de cristais propriamente ditos. Este é o processo de crescimento de cristais. É composto pelas seguintes etapas:

- transferência de material por difusão no interior da antiga fase;
- transferência para a nova fase, através do contorno de fase;
- transferência para o interior da nova fase por difusão.

$$r^* = - \frac{2\gamma}{\Delta g_v} \quad (3)$$

A taxa de nucleação homogênea por unidade de volume  $n_i$ , isto é, número de núcleos por volume e por tempo, pode ser representado pela Equação 4:

$$n_i = v N_v \exp \left( - \frac{\Delta g^*}{kT} \right) \quad (4)$$

Onde:  $v$  = taxa a que átomos ou moléculas são adicionados ao núcleo;

$N_v$  = número total de átomos ou moléculas da fase nucleante por unidade de volume;

$\Delta g^*$  = energia livre de formação de um embrião de raio  $r^*$  ou barreira termodinâmica à nucleação homogênea;

$k$  = constante de Boltzmann;

$T$  = temperatura.

A nucleação heterogênea é o mecanismo que, na prática, ocorre mais frequentemente em vitrocerâmicos sinterizados. Este mecanismo é explicado por um decréscimo da barreira termodinâmica para a nucleação. Considerando que o núcleo formado tenha a forma esférica, a energia livre interfacial envolvida no processo é dada pela Equação 5:

$$\Delta G_s = \gamma_{LN} A_{LN} + \pi r^2 (\gamma_{NS} - \gamma_{LS}) \quad (5)$$

Onde:  $\gamma_{LN}$  = energia interfacial líquido-núcleo;  
 $\gamma_{NS}$  = energia interfacial núcleo-sólido;  
 $\gamma_{LS}$  = energia interfacial líquido-sólido;  
 $A_{LN}$  = área superficial do contorno de fase líquido-núcleo.

No equilíbrio ( $\Delta G_s = 0$ ), a Equação 5 pode ser assim representada:

$$\Delta G_s = \gamma_{LN} A_{LN} - \pi r^2 \gamma_{LN} \cos \Theta \quad (6)$$

Onde  $\Theta$  é o ângulo de contato.

A taxa de nucleação heterogênea,  $I_i$ , é representada pela Equação 7:

$$I_i = K_s \exp \left( - \frac{\Delta g^{**} + \Delta g_a}{kT} \right) \quad (7)$$

Onde:  $K_s \approx n_{sv} kT/h$  e  $n_{sv}$  é o número de átomos ou moléculas da fase inicial em contato com a superfície da heterogeneidade por unidade de volume da fase inicial;  
 $\Delta g^{**}$  = barreira termodinâmica à nucleação heterogênea;  
 $\Delta g_a$  = energia de ativação requerida para desassociar um átomo ou molécula da fase líquida e movê-lo(a) através da interface em direção à superfície vizinha.

A taxa de crescimento cristalino em um sistema vítreo é controlada pela difusão e qualquer modificação na viscosidade interfere no crescimento cristalino. Todas as etapas são ativadas termicamente e as barreiras ao crescimento cristalino podem ser superadas pela energia térmica.

A cinética com que ocorrem ambos os processos de nucleação e crescimento de cristais influi enormemente sobre o resultado final da cristalização. A taxa de resfriamento do material fundido interfere diretamente sobre o tamanho e a quantidade de cristais formados. Além disso, a taxa de resfriamento define se um líquido (ou fundido) se transformará em um sólido cristalino, um vidro ou uma mistura de ambos. Materiais com menor tendência à formação de vidros, como no caso de metais, necessitam de elevadas taxas de resfriamento para evitar a cristalização. Por

exemplo, taxas de resfriamento crítico para evitar a formação de vidro (nucleação homogênea) são da ordem de  $10^{-6} \text{ }^\circ\text{C.s}^{-1}$  para o vidro de  $\text{SiO}_2$ ,  $10^{-3} \text{ }^\circ\text{C.s}^{-1}$  para o vidro  $\text{Na}_2\text{O.2SiO}_2$ ,  $10^7 \text{ }^\circ\text{C.s}^{-1}$  para a água e  $10^9 \text{ }^\circ\text{C.s}^{-1}$  para um metal típico (VARSHNEYA, 1994).

A cristalização pode ser volumétrica ou superficial. A *cristalização volumétrica* ocorre quando os cristais formam-se ao longo de todo o volume de um componente originalmente constituído pelo vidro precursor. Por outro lado, a *cristalização superficial* ocorre na superfície livre do componente e seu crescimento é perpendicular a sua superfície livre. A direção de crescimento e a velocidade são funções dos gradientes químico e térmico.

## 2.2 - Sistemas Vitrocerâmicos

Desde que Stookey descobriu que a cristalização e a nucleação controladas de vidros poderiam ser obtidas por certos vidros fotossensíveis (PANNHORST, 1995), avanços rápidos na tecnologia e aplicação destes materiais têm ocorrido. As descobertas iniciais de que o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{P}_2\text{O}_5$  eram agentes nucleantes efetivos, serviram de ponto de partida para a descoberta de outros catalisadores, tais como  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ , entre outros. No entanto a obtenção de materiais vitrocerâmicos por meio da tecnologia do pó tem alcançado significativo espaço nas investigações.

Vitrocerâmicos podem ser produzidos a partir de vários tipos de sistemas. No entanto, os sistemas vitrocerâmicos de maior interesse comercial são baseados, principalmente, nas fases espodumênio- $\beta$ , solução sólida de quartzo- $\beta$ , cordierita, nefelina, silicato de lítio e fluormica (BEALL, 1984). O Quadro 2 apresenta alguns sistemas de grande interesse comercial.

Dentre os maiores sucessos comerciais das aplicações dos materiais vitrocerâmicos podem-se citar: Pyroceram, Vision, Ceradur, Jena 2000 (PANNHORST, 1995); Narumi, Cercor, Macor, Dicor (BEALL, 1986); Zerodur (HAUG et al., 1995); Ceran-Top-System, Ceran, Robax (BORENS et al., 1995); dentre outros.

Na área de revestimentos cerâmicos, os vitrocerâmicos também têm encontrado aplicações, como as marcas Enduro (LEONELLI et al., 1998) e Neoparies (RINCÓN & ROMERO, 1996), principalmente porque aumentam algumas propriedades mecânicas, a

capacidade de recobrimento e as resistências química e à abrasão (LEONELLI & MANFREDINI, 1996).

**QUADRO 2** - Sistemas vitrocerâmicos de maior interesse comercial (BEALL, 1984)

Sistema	Fases cristalinas	Principais características
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	Soluções sólidas de eucryptita- $\beta$ e espodumênio- $\beta$	Coefficiente de expansão térmica muito baixo
$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	Dissilicato de lítio	Capacidade de ataque fotoquímico
$\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}$	Fluormica	Facilmente moldável
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	Cordierita e cristobalita	Boas propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas
$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	Nefelina	Altas propriedades mecânicas
$\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	Wolastonita, diopsita	De baixo custo, obtido de resíduos industriais

Como material de cobertura, espera-se que um esmalte de revestimentos cerâmicos agregue valor técnico e comercial ao produto final, devendo possuir ainda as seguintes características: ser impermeável a líquidos e gases, quimicamente inerte, ter boa limpabilidade, ser liso e resistente à abrasão e ao risco e mecanicamente forte, decorativo e esteticamente agradável (LEONELLI et al., 1998).

Já os vitrocerâmicos precisam atender alguns requisitos para que possam ser utilizados como esmaltes de revestimentos cerâmicos. Segundo Leonelli et al. (1998), estes requisitos são:

- o esmalte deve apresentar um ponto de amolecimento bem definido e reagir com o substrato para formar uma camada intermediária com espessura apropriada;
- seu coeficiente de expansão térmica deve ser compatível com o do substrato;
- deve apresentar uma baixa tensão superficial para evitar certos defeitos superficiais;

- os processos de nucleação e crescimento dos cristais devem ocorrer em um intervalo de temperatura restrito ou mesmo durante o resfriamento e em concordância com o perfil de temperatura do forno;
- fases cristalinas finais estáveis;
- formação de uma camada cristalina homogênea finamente dispersa;
- ausência de porosidade da camada cristalina;
- tamanho de grão necessário para fornecer uma certa aparência superficial e textura;
- compatibilidade química e térmica com o substrato cerâmico ou outros componentes, como os pigmentos.

Vários sistemas vitrocerâmicos têm sido estudados e aqueles de maior interesse a este trabalho serão apresentados a seguir.

### **2.2.1 - Vitrocerâmicos baseados no Sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$**

Segundo Strnad (1986), as principais fases cristalinas formadas no Sistema Silicato de Lítio para a preparação de materiais vitrocerâmicos são metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{O.SiO}_2$ ) e dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$ ). O  $\text{P}_2\text{O}_5$  é um agente nucleante apropriado para este sistema; adicionando de 1 a 4% em peso, a taxa de nucleação aumenta de cerca de  $10^9$  para  $10^{11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . A natureza da fase cristalina formada depende da composição básica do vidro, do tratamento térmico empregado e das quantidades dos aditivos presentes, como  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , formando com  $\text{SiO}_2$  uma fase vítrea residual neste sistema.

Concentrações superiores a 3% em peso de  $\text{K}_2\text{O}$  auxiliam na formação de  $\text{Li}_2\text{O.SiO}_2$ , enquanto que  $\text{Na}_2\text{O}$  aumenta a separação de  $\text{Li}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$ . A adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  retarda a cinética de cristalização e possibilita, em quantidades maiores do que 5% em peso, a precipitação de espodumênio- $\beta$ . Em quantidades mais elevadas de  $\text{SiO}_2$ , acima de 80% em peso, quartzo pode também ser separado, especialmente a temperaturas mais altas de tratamento térmico. Devido à maior solubilidade em água do  $\text{Li}_2\text{O.SiO}_2$  e do  $\text{Li}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$  em relação ao vidro inicial, estes

materiais podem ser usados na preparação de materiais fotoplásticos e fotocerâmicos. As propriedades importantes destes materiais incluem um elevado coeficiente de expansão térmica.

### **2.2.2 - Vitrocerâmicos baseados no Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$**

A cristalização de vidros e a habilidade de conformação dos fundidos neste sistema binário são fortemente afetados pela existência de separação de fase líquida metaestável na região entre 7 e 55% molar de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a uma temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  (STRNAD, 1986). A tendência do fundido para formar cristais durante o resfriamento aumenta com o aumento do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no fundido inicial. Neste sistema, fundidos contendo mais do que 55% molar de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  não exibem separação da fase líquida e cristais de mulita com um tamanho de até  $5\ \mu\text{m}$  são formados durante o resfriamento. Durante o tratamento térmico do vidro neste sistema, a cristalização da mulita produz um material de grão muito fino, como um resultado da separação de fase líquida, e ocorre a uma temperatura entre  $950$  e  $1150^\circ\text{C}$ . Cristobalita também é formada a temperaturas mais elevadas.

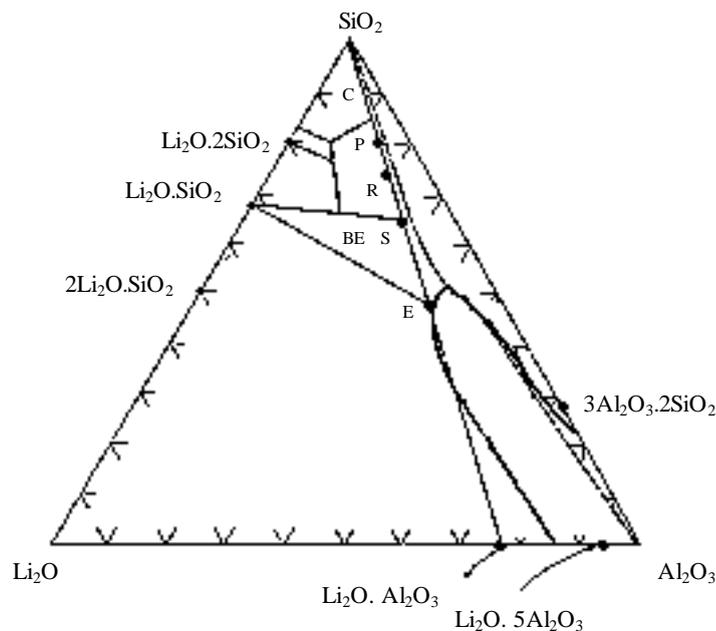
Pequenas adições de óxidos modificadores, tais como  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , em quantidades de até 10% molar, suprimem a separação de fase líquida e previnem a precipitação de cristobalita a temperaturas mais altas. Se a separação em fase líquida é completamente suprimida, a cristalização produz grãos grosseiros. Uma das importantes propriedades dos materiais vitrocerâmicos baseados na mulita é sua alta estabilidade térmica (até  $1500^\circ\text{C}$ ), enquanto que estes permanecem transparentes até a temperatura de  $1200^\circ\text{C}$ . Boa transparência pode ser obtida com cristais de dimensão de até  $0,25\ \mu\text{m}$ .

### **2.2.3 - Vitrocerâmicos baseados no Sistema $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$**

Desde a década de 60, muitas companhias e instituições de pesquisa do vidro vêm desenvolvendo pesquisas no campo dos materiais vitrocerâmicos, sobretudo do Sistema LAS ( $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ). As pesquisas referentes a este sistema têm sido realizadas com os seguintes

propósitos: (a) formação de solução sólida de quartzo- $\beta$ ; (b) aperfeiçoamento da eficiência dos agentes nucleantes e; (c) determinação do campo de estabilidade dos cristais de solução sólida de quartzo- $\beta$  (PANNHORST, 1995).

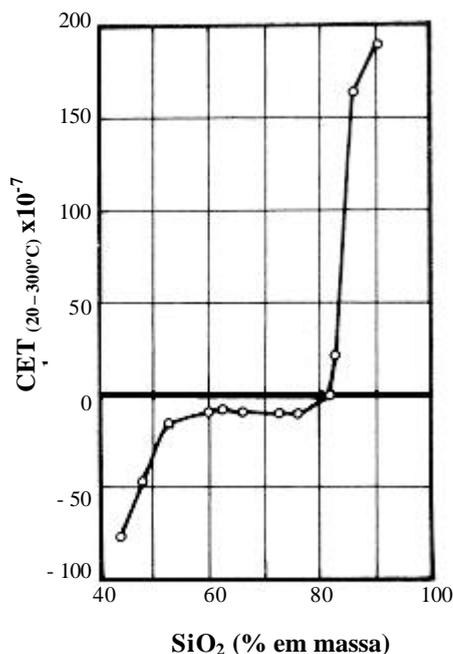
Segundo Strnad (1986), os vitrocerâmicos baseados no Sistema Aluminossilicato de Lítio são, essencialmente, substâncias com baixo coeficiente de expansão térmica, onde a principal fase cristalina pode ser uma solução sólida metaestável de quartzo- $\beta$  ou uma fase estável de espodumênio- $\beta$  ou eucryptita- $\beta$ . A Figura 6 mostra o diagrama de fases deste sistema. O tipo de fase cristalina depende da composição inicial, do tratamento térmico escolhido e dos agentes nucleantes empregados. Os agentes nucleantes mais eficientes para este sistema são  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  ou uma mistura destes, para atingir uma alta taxa de nucleação.



**FIGURA 6** - Diagrama de fases do Sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ : E - eucryptita ( $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ); S - espodumênio- $\beta$  ( $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$ ); R - ortoclásio de lítio ( $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$ ); P - petalita ( $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.8\text{SiO}_2$ ); BE - espodumênio- $\beta_{ss}$  ( $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4-10\text{SiO}_2$ ); C - cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ) (SACMI, 1986)

Soluções sólidas de quartzo- $\beta$  podem ser separadas por tratamento térmico apropriado como única fase cristalina formada, permitindo a obtenção de materiais de baixo coeficiente de

expansão térmica e transparentes, já que o quartzo- $\beta$  pode ser precipitado com dimensão inferior ao comprimento de onda da luz visível ( $\lambda < 400$  nm). Por exemplo, usando-se por volta de 2% molar de  $\text{TiO}_2$  e 2% molar de  $\text{ZrO}_2$ , cristais muito finos ( $\leq 100$  nm) podem ser obtidos. Os coeficientes de expansão térmica de vitrocerâmicos de  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  com adições de 2% molar de  $\text{TiO}_2$  e 2% molar de  $\text{ZrO}_2$  são mostrados na Figura 7.



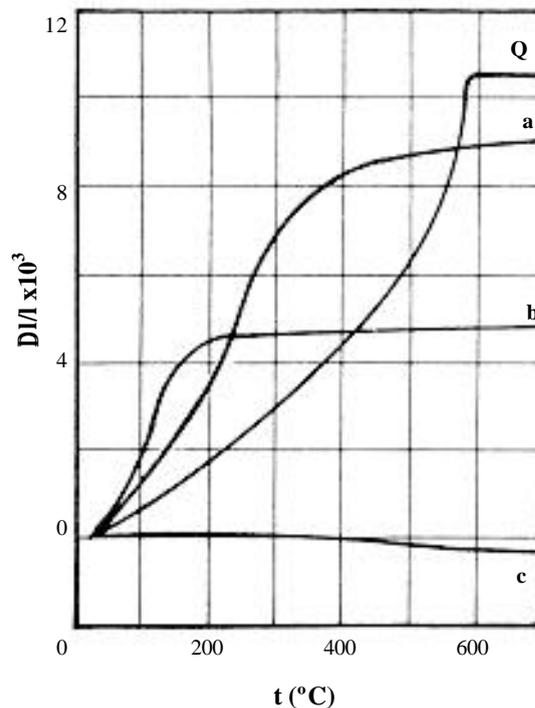
**FIGURA 7** - Coeficiente de expansão térmica de soluções sólidas de quartzo- $\beta$  separados de vidros do Sistema  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (STRNAD, 1986)

Os materiais vitrocerâmicos transparentes baseados na solução sólida de quartzo- $\beta$  contém, normalmente, pelo menos dois dos seguintes óxidos:  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{ZnO}$ . Dentro da família de cristais de solução sólida que podem ser derivados da estrutura de cristal de quartzo- $\beta$ , a composição estequiométrica eucryptita- $\beta$  é especial (PANNHORST, 1995).

A substituição de  $\text{Si}^{+4}$  na estrutura do quartzo por  $\text{Al}^{+3}$  pode ser obtida se houver a compensação por  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  ou  $\text{Zn}^{+2}$ . Enquanto o quartzo apresenta uma transição de fase reversível a  $573^\circ\text{C}$  (quartzo- $\alpha$  para quartzo- $\beta$ ), a estrutura quartzo- $\beta$  é estável à temperatura

ambiente quando pelo menos 20% molar do  $\text{SiO}_2$  for substituído por um dos pares ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ), ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ) ou ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ).

De forma geral, a substituição de  $\text{SiO}_2$  por  $\text{LiAlO}_2$  resulta em um coeficiente de expansão térmica (CET) fortemente negativo; a substituição por  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  resulta em um CET levemente negativo; com a substituição por  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , o CET resulta fortemente positivo. O efeito da substituição do quartzo por  $\text{LiAlO}_2$  pode ser verificado na Figura 8.



**FIGURA 8** - Curvas dilatométricas de soluções sólidas de quartzo preparadas pela cristalização de vidros do Sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3$  contendo: (a) 5% molar de  $\text{LiAlO}_2$ , (b) 10% molar de  $\text{LiAlO}_2$ , (c) 15% molar de  $\text{LiAlO}_2$ , (Q) quartzo (STRNAD, 1986)

Foi descoberto que  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  são eficientes agentes nucleantes neste sistema. Além disso, a utilização de ambos tem a vantagem de reduzir a temperatura da transformação do vidro base no vitrocerâmico (PANNHORST, 1995).

#### 2.2.4 - Vitrocerâmicos baseados no Sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Strnad (1986) relatou as principais características deste sistema. Vitrocerâmicos do sistema ternário MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> contendo entre 40 e 70% molar de SiO<sub>2</sub> e uma razão MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 1 são caracterizados por uma alta tendência à separação de fases.

Dentre as possíveis fases cristalinas estáveis obtidas neste sistema, pode-se citar a cristobalita, tridimita, cordierita (2MgO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5SiO<sub>2</sub>), esteatita (MgO.SiO<sub>2</sub>), forsterita (2MgO.SiO<sub>2</sub>), espinélio (MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e mulita (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>), dos quais a cordierita é a fase mais importante deste sistema. Dentre as fases cristalinas metaestáveis estão as soluções sólidas de quartzo-β e petalita-Mg. Os agentes nucleantes mais eficientes para a cristalização volumétrica neste sistema são TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> ou uma mistura destes.

Um tratamento térmico entre 830 e 930°C forma, como principal fase cristalina, uma solução sólida de quartzo-β. Aumentando-se a temperatura de tratamento térmico para o intervalo compreendido entre 850 e 1150°C, outras fases cristalinas são separadas, tais como espinélio, enstatita ou mulita, dependendo da composição do vidro precursor. A uma temperatura acima de 1150°C, o teor de cordierita aumenta consideravelmente às custas de outras fases cristalinas.

Os materiais vitrocerâmicos pertencentes a este sistema possuem baixo coeficiente de expansão térmica, alta resistência mecânica, estabilidade a altas temperaturas, boas propriedades dielétricas e transparência às ondas de radar.

#### 2.2.5 - Vitrocerâmicos baseados no Sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Em geral, os materiais vitrocerâmicos pertencentes ao Sistema Aluminossilicato de Cálcio têm boa resistência mecânica, resistência química e excelente resistência a abrasão, conforme relatado por Strnad (1986).

Um produto comercial de sucesso pertencente a este sistema foi denominado Slagsitall, baseado nas fases cristalinas wolastonita (CaO.SiO<sub>2</sub>) e anortita (CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>), obtido a

partir de escórias de aços na antiga União Soviética. Fluoretos e sulfetos de metais pesados foram usados como agentes nucleantes em concentrações de 0,2 a 0,4% a temperatura de 800°C.

A cristalização volumétrica é dificultada neste sistema. No entanto, vários agentes nucleantes podem ser usados, tais como  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sendo este último o mais eficiente. Dependendo da composição inicial do vidro e da temperatura de tratamento térmico, as fases cristalinas diopsídio ( $\text{CaO.MgO.2SiO}_2$ ), guelenita ( $2\text{CaO.Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ ) e fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) podem ser formadas. Entre as temperaturas de 800 e 1000°C formam-se cristais de cerca de 1  $\mu\text{m}$  ou menores, ocupando de 60 a 70% do volume total do material.

#### **2.2.6 - Vitrocerâmicos baseados no Sistema $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$**

Esmaltes vitrocerâmicos para o uso em revestimentos cerâmicos do tipo gres porcelânico podem ser desenvolvidos a partir deste sistema, com o objetivo de aumentar a resistência à abrasão (LEONELLI et al., 1998).

Usando-se teores de  $\text{SiO}_2$  superiores a 50% em massa é possível a obtenção das fases cristalinas anortita ( $\text{CaO.Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ), cordierita ( $2\text{MgO.2Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$ ), mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ) e diopsita ( $\text{CaO.MgO.2SiO}_2$ ).

Este sistema pode ser caracterizado pela presença de duas ou mais fases cristalinas que conferem aos materiais boas propriedades mecânica e química, sem ocorrer transformações de fase durante o resfriamento. Entretanto, este material apresenta baixa densificação devido à formação tardia das fases cristalinas. Como as fases cristalinas são mais densas que a matriz vítrea, então esta formação tardia e em grande quantidade das fases resulta em porosidade na etapa final de sinterização.

#### **2.2.7 - Vitrocerâmicos baseados no Sistema $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$**

Segundo Leonelli et al. (1998), em relação ao sistema anterior, a substituição de  $\text{MgO}$  por  $\text{BaO}$  aumenta a densificação. Teores de  $\text{BaO}$  de até 40% em massa permitem a obtenção de

vidros com valores mais altos de densidade, porque diminui a diferença de densidade entre a matriz vítrea e a fase cristalina no processo de cristalização, sem perda das propriedades mecânicas. Teores superiores a 40% em massa originam as fases wolastonita e aluminossilicato de bário, que aumentam a porosidade.

### **2.2.8 - Vitrocerâmicos baseados no Sistema CaO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>**

Para Leonelli et al. (1998), a zircônia em valores de 16% em massa no vidro precursor é interessante para melhorar as propriedades químicas, mecânicas e físicas em relação ao Sistema CaO-BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. As principais fases formadas são a wolastonita e um silicato de zircônio e cálcio (2CaO.ZrO<sub>2</sub>.4SiO<sub>2</sub>). A retração linear média é alta (9 a 12%), mas a porosidade pode ser reduzida a menos de 1% para as melhores amostras sinterizadas.

### **2.2.9 - Vitrocerâmicos baseados no Sistema Li<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>**

Segundo Leonelli et al. (1998), um caminho de sinterização mais simples pode ser obtido por meio do Sistema LZS (Li<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>), onde as duas fases cristalinas formadas são o dissilicato de lítio (Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e o silicato de zircônio (ZrSiO<sub>4</sub>), ambos separados durante uma etapa simples de tratamento térmico. Fração mássica de zircônia igual a 23% garante boas propriedades mecânicas e químicas.

Oliveira (1997) investigou amplamente este sistema ternário, variando a composição de ZrO<sub>2</sub> entre 0 e 13,04% molar para vidros de relação molar SiO<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>O de 70/30 a 78/22. Oliveira experimentou várias adições de ZrO<sub>2</sub> a um vidro do Sistema Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> e concluiu que o teor molar de ZrO<sub>2</sub> de 13% representa o limite máximo de solubilidade permitido deste óxido neste sistema, sem formar silicato de zircônio cristalino no vidro precursor (frita). Dentre as características observadas por Oliveira, quanto à adição de ZrO<sub>2</sub>, destacam-se a melhoria na durabilidade química e as propriedades físicas e estruturais do vidro. Isto se deve ao aumento na densidade do vidro, conseguida à custa da adição de ZrO<sub>2</sub>. O aumento da concentração de ZrO<sub>2</sub>

aumenta a densidade da estrutura por dois motivos: o zircônio é mais denso e, a partir de certa quantidade, o zircônio muda o número de coordenação, assumindo valores maiores, aumentando as forças de ligação da estrutura do vidro, compactando-a e estabilizando-a. A presença deste óxido confere uma redução no coeficiente de expansão térmica do vidro, aumento da densidade, grande aumento da durabilidade, aumento da microdureza e uma notável tendência à cristalização. Em relação a este último, Oliveira estudou o mecanismo de cristalização deste sistema e observou que entre 6,98 e 11,1% molar de  $ZrO_2$  a cristalização é superficial, em concordância com Zanotto (1987) e James e Jones (1992), para os quais a cristalização é superficial ou mista para  $T_g/T_m > 0,58$  e volumétrica para  $T_g/T_m < 0,58$ . Uma importante consequência do mecanismo de cristalização ser do tipo superficial é que a sinterização do vitrocerâmico é melhorada (RABINOVICH, 1982). Segundo este, na cristalização volumétrica há um aumento da viscosidade do sistema, piorando a sinterabilidade. Oliveira observou, ainda, que o aumento da relação  $SiO_2/Li_2O$  aumenta a velocidade de crescimento de cristais para a composição contendo 11,1% molar de  $ZrO_2$  e que o tratamento térmico a cerca de  $900^\circ C$  em um patamar de poucos minutos leva à completa cristalização do sistema vítreo.

Oliveira et al. (1998), investigando o Sistema LZS, observaram que os vidros do Sistema  $Li_2O-SiO_2$  com adições de até 11% molar de  $ZrO_2$  são transparentes. Segundo eles, o aumento das ligações de oxigênio por átomo de silício em vidros contendo  $ZrO_2$  resulta em um aumento no empacotamento da estrutura com valores mais baixos de coeficiente de expansão térmica e valores mais altos de  $T_g$ . Como consequência do maior empacotamento da estrutura, a densidade e a dureza do vidro são maiores. Porém, enquanto a dureza aumentou com a diminuição da razão  $Li_2O/SiO_2$ , a densidade diminuiu com a diminuição desta razão.

Oliveira et al. (2000) investigaram a cinética de cristalização de um vidro de composição molar igual a  $22,6Li_2O-11,4ZrO_2-66,0SiO_2$ . Esta composição apresentou a temperatura de transição vítrea em torno de  $600^\circ C$  e um pico de cristalização em torno de  $860^\circ C$ . A este pico de cristalização está associada a formação das fases silicato de zircônio e dissilicato de lítio. A cristalização destas fases no sistema investigado ocorre sem a adição de qualquer agente nucleante. A taxa de nucleação máxima foi de  $1,33 \times 10^{11} m^{-2}$  a  $670^\circ C$ . Com base nos resultados obtidos, Oliveira et al. concluíram que o vidro investigado tem grande potencial para a aplicação em revestimentos cerâmicos.

Oliveira e Manfredini (2001) investigaram a sinterização e a cristalização do Sistema LZS nucleado pelo  $P_2O_5$ . A um vidro de composição em base mássica de 11,5% de  $Li_2O$ , 22,8% de  $ZrO_2$  e 65,7% de  $SiO_2$  foram adicionados 1,5% e 3,0%, em massa, de  $P_2O_5$ . As curvas de ATD dos pós dos vidros investigados indicaram inflexões endotérmicas a cerca de 596°C, 602°C e 614°C, para 0%, 1,5% e 3% de  $P_2O_5$ , respectivamente, referentes à temperatura de transição vítrea e picos exotérmicos máximos a 865°C, 865°C e 851°C, respectivamente, relativos ao processo de cristalização. Picos endotérmicos a 982°C, 967°C e 959°C, respectivamente, foram relacionados à temperatura de fusão das fases cristalinas formadas nas composições investigadas. A densificação, nestas composições, teve início a cerca de 650°C e foi concluída a cerca de 850°C. Em todas as composições investigadas, a máxima densificação foi alcançada em um intervalo de aquecimento muito pequeno, cerca de 30 min. Análises de difração de raios X indicaram que as fases presentes foram o metassilicato de lítio ( $Li_2SiO_3$ ), dissilicato de lítio ( $Li_2Si_2O_5$ ), silicato de zircônio ( $ZrSiO_4$ ) e tridimita. A inclusão de  $P_2O_5$  pouco afetou a densificação do pó de vidro; entretanto, aumentou a fração volumétrica de silicato de zircônio e de tridimita.

Esmaltes vitrocerâmicos podem ser usados como uma alternativa tecnológica para melhorar algumas propriedades dos revestimentos cerâmicos. Algumas destas propriedades são apresentadas no Quadro 3 para exemplificar a importância dos vitrocerâmicos.

**QUADRO 3** - Propriedades físicas e tecnológicas de vitrocerâmicos comparados com outros materiais similares (LEONELLI et al., 1998)

Propriedade	Vitrocerâmico		Gres Porcelâ- nico	Pedras Naturais			Vidros
	Conven- cional	Neopa- ries		Basalto	Granito	Már- more	
<i>Densidade</i> ( $g.cm^{-3}$ )	2,4 - 3,6	2,7	2,5	2,9	2,6	2 - 7	2,4
<i>Resistência à flexão (MPa)</i>	80 - 300	51	> 50	300	15	17	56 - 70
<i>Resistência à compressão (MPa)</i>	-	12 - 56	-	-	6 - 30	9 - 23	-
<i>Módulo de elasticidade (MPa)</i>	70 - 180	52	-	100	43 - 61	28 - 84	70
<i>Dureza Mohs</i>	8	> 5	> 5	7	5,5	3 - 5	5
<i>Resistência à abrasão (PEI)</i>	IV	V	V	IV	III	III	II
<i>Tenacidade, <math>K_{IC}</math></i> ( $MPa.m^{1/2}$ )	1,5 - 3,0	1,8	1,5	-	1,1	0,5	0,6
<i>Calor específico</i> ( $cal.^{\circ}C^{-1}$ )	-	0,19	-	-	0,19	0,19	-
<i>CET (<math>10^6^{\circ}C^{-1}</math>)</i>	-1,5 a 12	6,2	7	8	5 - 15	8 - 26	7 - 9
<i>Absorção d'Água (%)</i>	1 - 5	< 1	< 1	-	-	> 1	-

### 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Conforme exposto no item 1.2, o objetivo principal deste trabalho é modificar a composição de um vitrocerâmico do Sistema LZS, de forma a alterar adequadamente suas propriedades para uso como camada de proteção superficial de um revestimento cerâmico do tipo gres porcelânico esmaltado, obtendo-se um produto final que apresente brilho superficial, elevadas resistências ao risco e ao desgaste e, preferencialmente, que seja agradável esteticamente.

Assim, propôs-se investigar, inicialmente, as potencialidades de um novo sistema vitrocerâmico, a partir de uma das composições do Sistema LZS ( $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ), amplamente investigado por Oliveira (1997), escolhido por apresentar resultados interessantes de resistências mecânica e química. No entanto, seu coeficiente de expansão térmica (CET) era muito elevado para os propósitos deste trabalho. Desta forma, foi considerada a possibilidade de se substituir parcialmente zircônia por alumina nesta composição LZS, com o intuito de formar a fase cristalina espodumênio- $\beta$ , que possui baixo CET. Três diferentes substituições foram consideradas, cujas composições foram designadas por LZS2A, LZS4A e LZS6A. O objetivo era corrigir o CET do vitrocerâmico, mantendo as propriedades mecânicas e químicas alcançadas no Sistema LZS. A partir disto, buscou-se melhorar as propriedades mecânicas do novo sistema para aplicá-lo apropriadamente sobre uma superfície vidrada de um revestimento cerâmico do tipo gres porcelânico esmaltado.

Assim, este capítulo apresenta os materiais utilizados e a metodologia empregada no desenvolvimento deste trabalho, o qual será dividido em três tópicos principais, a saber:

- obtenção do vidro desejado;
- preparação e investigação dos materiais compósitos a partir do vidro;
- obtenção e caracterização do produto final.

No primeiro item, serão apresentadas as matérias-primas utilizadas, o método de processamento para a obtenção das diferentes composições do vidro, as técnicas de caracterização empregadas, os critérios de seleção do vidro desejado e a obtenção do vidro desejado em escala industrial.

No item “Preparação e investigação dos materiais compósitos a partir do vidro” serão descritos os materiais utilizados na preparação dos materiais compósitos, a partir do vidro precursor já definido no item anterior, o método de processamento e as técnicas de caracterização empregadas na investigação destes materiais.

Por fim, no terceiro item, serão mostrados os métodos de processamento para a obtenção do produto final e as técnicas de caracterização empregadas.

### 3.1 - Obtenção do vidro desejado

#### 3.1.1 - Matérias-primas utilizadas

Todas as composições investigadas e apresentadas neste trabalho foram obtidas a partir das matérias-primas indicadas no Quadro 4. Estas matérias-primas são de uso industrial, como se pode perceber pelas análises químicas, e são, portanto, de fácil obtenção no mercado.

**QUADRO 4 - Composições químicas das matérias-primas utilizadas**

Matéria-prima	Composição química (% em massa)										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P.F.
Alumina	0,3	97,9	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,1	0,0	1,2
Carbonato de Lítio	0,1	0,1	0,0	40,1	0,0	0,3	0,0	0,0	0,1	0,7	58,6
Esodumênio	63,8	26,9	0,0	6,2	0,4	1,4	0,0	0,1	0,1	0,0	1,0
Quartzo	99,6	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1
Silicato de Zircônio	32,6	0,5	65,6	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,6	0,2

P.F.: perda ao fogo

Para se obter cada uma das composições formuladas, tomou-se como partida a composição LZS1A contendo, em base molar, 23% de  $\text{Li}_2\text{O}$ , 67% de  $\text{SiO}_2$  e 10% de  $\text{ZrO}_2$ . A partir desta, cada uma das composições desejadas foi obtida pela substituição parcial de  $\text{ZrO}_2$  por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O Quadro 5 apresenta as composições mássicas formuladas dos vidros investigados, enquanto que o Quadro 6 mostra as quantidades das matérias-primas empregadas para a obtenção das composições formuladas. A seguir, cada uma das composições foi fundida para obter-se um vidro.

**QUADRO 5** - Composições mássicas formuladas dos vidros investigados

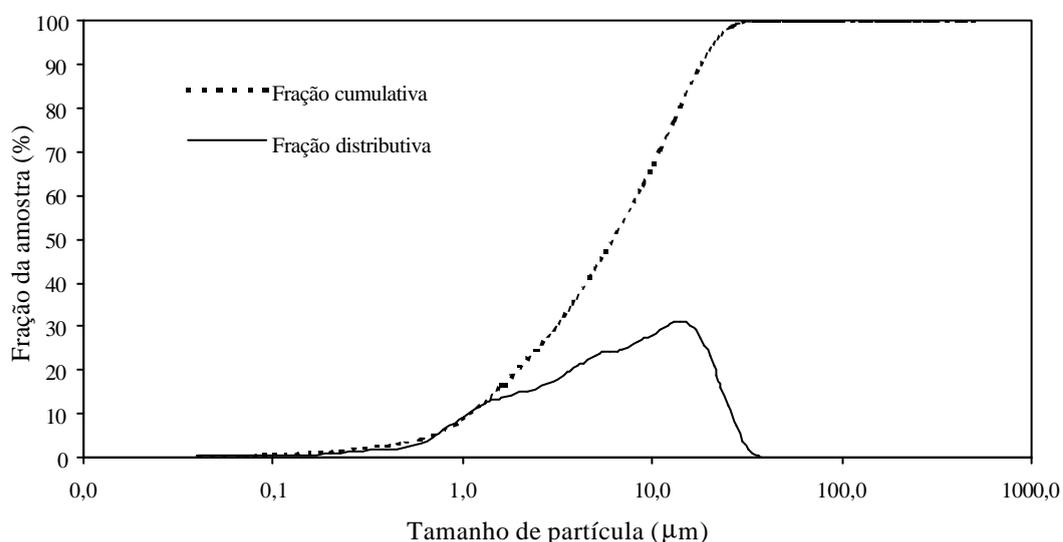
Óxido constituente	Composição (% em massa)			
	LZS1A	LZS2A	LZS4A	LZS6A
$\text{Li}_2\text{O}$	11,6	11,6	11,7	11,8
$\text{SiO}_2$	67,7	68,2	68,6	69,1
$\text{ZrO}_2$	20,7	16,8	12,6	8,6
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,0	3,4	7,1	10,5

**QUADRO 6** - Quantidades empregadas das matérias-primas para a obtenção das composições formuladas

Matéria-prima	Composição (% em massa)			
	LZS1A	LZS2A	LZS4A	LZS6A
Carbonato de lítio	24,5	23,2	21,7	20,3
Esposdumênio	-	10,2	22	33,5
Quartzo	48,8	44,8	39,8	34,9
Silicato de zircônio	26,7	21,8	16,5	11,3

### 3.1.2 - Método de processamento

Cada matéria-prima teve sua massa devidamente determinada em uma balança com resolução de 0,1 g, para obter-se cerca de 1 kg de cada composição, que foram colocadas em cadinhos de mulita e levadas a um forno de fusão a gás, a  $1480 \pm 3^\circ\text{C}$  por 2 h. Em seguida, parte do material fundido de cada uma das composições investigadas foi vazado em um molde cerâmico, de forma a se obter pequenos bastonetes para dilatometria, e o restante do material foi vazado em um reservatório contendo água fria para obter-se a frita para a seqüência do trabalho. Cada frita, então, foi moída em base úmida em um moinho cilíndrico contendo bolas e revestimento de porcelana por cerca de 2 h, tal que as barbotinas obtidas foram passadas em peneira de malha 400 mesh ( $38 \mu\text{m}$ ). O tamanho médio de partícula, determinado mediante um Analisador de Tamanhos de Partículas de Varredura a Laser, modelo CILAS 1064L, foi de cerca de  $6 \mu\text{m}$ . Para ilustrar, a Figura 9 mostra a curva granulométrica da composição LZS6A. Subseqüentemente, cada barbotina foi secada em estufa a  $120 \pm 5^\circ\text{C}$  por 2 h e desagregada em moinho rápido de laboratório para obter-se um pó, que seria caracterizado posteriormente.



**FIGURA 9** - Curva de distribuição granulométrica da composição LZS6A

### 3.1.3 - Técnicas de caracterização empregadas

Cada composição obtida na forma de pó foi caracterizada mediante análise química, durabilidade química, análise térmica diferencial, comportamento do material durante a sinterização, difratometria de raios X e análise dilatométrica.

#### Análise química (AQ)

As composições químicas das fritas investigadas, assim como das matérias-primas utilizadas, foram determinadas em um espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX), modelo PHILIPS PW2400. Entretanto, a determinação do percentual de lítio nas mesmas foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica em chama UNICAM, modelo SOLAR 969. O Quadro 7 mostra a composição química de cada um dos vidros investigados. Analisando-se este quadro, pode-se perceber que a composição mássica obtida dos vidros é diferente da composição mássica formulada (Quadro 5). Isto se deve à contaminação pelos cadinhos de mulita, que portaram  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aos vidros investigados, como será visto mais adiante.

QUADRO 7 - Composições químicas dos vidros investigados

Vidro	Óxido constituinte (% em massa)											$\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}^*$	$\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3^*$
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$		
LZS1A	64,07	7,89	18,21	9,12	0,07	0,04	0,10	0,05	0,23	0,13	0,07	78/22	2,31
LZS2A	62,12	12,57	15,50	8,57	0,16	0,15	0,09	0,08	0,29	0,20	0,22	78/22	1,23
LZS4A	61,61	15,29	12,23	8,84	0,28	0,36	0,08	0,12	0,46	0,22	0,48	78/22	0,80
LZS6A	63,74	15,33	9,16	9,22	0,29	0,46	0,07	0,43	0,45	0,17	0,64	77/23	0,60

\* base molar

Considerando-se a relação molar  $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$  apresentada no Quadro 7, o vidro V-785 do Sistema LZS estudado por Oliveira (1997), contendo relação molar  $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$  igual a 78/22 e 11,1% de  $\text{ZrO}_2$ , foi tomado como referência.

## **Durabilidade química**

A durabilidade química de cada uma das composições de vidro investigadas foi avaliada, submetendo-as à solubilização de seus íons em água destilada a 25°C, conforme descrito pela norma ISO/R 719 (1968). Cerca de 1 g de pó de vidro moído, com diâmetro de partícula entre 315 e 500 µm, foi colocado em contato com 25 ml de água destilada em agitação por 5, 10, 20, 30 e 60 min. A seguir, foi realizada uma análise química por espectrometria de absorção atômica para determinação dos íons lítio presentes em solução.

## **Análise térmica diferencial (ATD)**

A análise térmica diferencial (ATD) é uma técnica muito utilizada no estudo do comportamento térmico de muitos materiais. Na investigação de vidros, esta técnica é empregada, sobretudo, na determinação das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), melhor identificada por medidas calorimétricas ou por dilatométrica, de cristalização ( $T_c$ ) e de fusão ( $T_m$ ). Especificamente no estudo de materiais vitrocerâmicos, esta técnica é particularmente importante como ferramenta auxiliar para o entendimento do mecanismo de cristalização (superficial ou volumétrico) e para definição das temperaturas de tratamento térmico (sinterização e cristalização).

A técnica consiste em comparar-se a temperatura da amostra investigada com aquela de um material inerte conhecido, durante o aquecimento ou resfriamento a taxas de temperatura uniformes e constantes. As variações de temperatura registradas, na forma de uma curva de variação do diferencial de temperatura em um gráfico temperatura versus diferença de potencial, em µV, estão associadas a fenômenos exotérmicos ou endotérmicos, como transformações químicas e de estado físico. Estas variações de temperatura são perceptíveis, graficamente, na forma de picos a temperaturas determinadas, que podem, então, ser associadas ao evento térmico correspondente.

Neste trabalho, esta técnica foi empregada para a determinação de  $T_c$  e  $T_m$ , tomando-se cerca de 60 mg de cada um dos pós de vidro investigados e submetendo-os a um equipamento de análise térmica de alta temperatura NETZSCH (modelo STA 409EP), em ar e a uma taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, em um intervalo de temperatura compreendido entre 20 e 1100°C, usando-se um cadinho de alumina vazio como referência. Além disso, para a determinação do

mecanismo de cristalização envolvido no tratamento térmico dos vidros investigados, foi utilizado um corpo monolítico obtido a partir de cada uma das composições fundidas.

### **Comportamento do material durante a sinterização**

A sinterização dos pós de vidro investigados foi avaliada por meio de medidas de densidade aparente e real de sólido e de retração linear.

Os pós foram umidificados a 9% e, então, prensados uniaxialmente por meio de uma prensa hidráulica em uma matriz de aço a 40 MPa (densidade aparente a verde de  $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$ ). As amostras obtidas, com 12 mm de diâmetro e cerca de 10 mm de altura, foram secadas em um secador estacionário a  $120 \pm 5^\circ\text{C}$  por 2 h. A seguir, as amostras secas foram isotermicamente sinterizadas em um forno elétrico de laboratório ( $\pm 3^\circ\text{C}$ ) a intervalos de tempo apropriados (60 a 100 min) e temperaturas variando de 550 a  $920^\circ\text{C}$ . Após a etapa de sinterização, as amostras foram resfriadas ao ar até a temperatura ambiente.

A densidade relativa foi obtida relacionando as medidas de densidade aparente e real de sólido das amostras verde e sinterizada, por meio da seguinte expressão matemática:

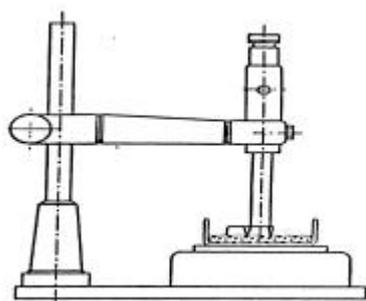
$$D_{\text{rel}} = \frac{D_{\text{ap}}}{D_{\text{real}}} \times 100 \quad (8)$$

Onde:  $D_{\text{rel}}$  = densidade relativa (%);

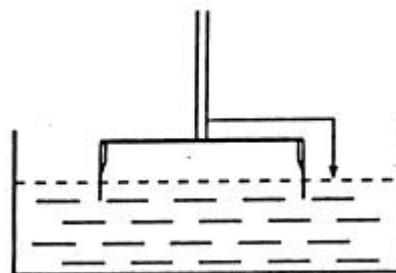
$D_{\text{ap}}$  = densidade aparente ( $\text{g.cm}^{-3}$ );

$D_{\text{real}}$  = densidade real de sólido ( $\text{g.cm}^{-3}$ ).

A densidade aparente foi medida utilizando-se o princípio de Arquimedes com imersão em mercúrio a  $20^\circ\text{C}$ , empregando-se o aparato ilustrado na Figura 10. Primeiramente, a amostra teve sua massa determinada ao ar em uma balança eletrônica com precisão de 0,01 g. Em seguida, a amostra foi mergulhada em um banho de mercúrio, com a ajuda de uma haste (Figura 11), até ficar completamente submersa. Posteriormente, a massa da amostra submersa foi medida.



**FIGURA 10** - Aparato utilizado para a determinação da densidade aparente



**FIGURA 11** - Haste utilizada para manter o corpo de prova submerso no mercúrio

Assim, a densidade aparente foi obtida por meio da seguinte expressão matemática:

$$D_{ap} = \frac{m_a}{m_m} \times \rho_m \quad (9)$$

Onde:  $D_{ap}$  = densidade aparente ( $\text{g.cm}^{-3}$ );

$m_a$  = massa da amostra ao ar (g);

$m_m$  = massa da amostra imersa em mercúrio (g);

$\rho_m$  = massa específica do mercúrio a  $20^\circ\text{C}$  ( $13,54 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

A densidade real de sólido de cada amostra foi determinada com o auxílio de um picnômetro e usando-se a seguinte expressão matemática:

$$D_{real} = \frac{m_a \times \rho_{ms}}{m_a + m_p - m_{ams}} \quad (10)$$

Onde:  $D_{real}$  = densidade real do sólido ( $\text{g.cm}^{-3}$ );

$m_a$  = massa da amostra (g);

$\rho_{ms}$  = massa específica do meio suspensor à temperatura ambiente ( $\text{g.cm}^{-3}$ );

$m_p$  = massa de água presente no picnômetro cheio (g);

$m_{ams}$  = massa do picnômetro contendo a amostra e o meio suspensor (g).

A porosidade de cada uma das amostras pôde, então, ser calculada da seguinte forma:

$$P\% = 100 (1 - D_{rel}) \quad (11)$$

A retração linear (RL) de cada composição e em cada uma das temperaturas de sinterização foi determinada com o auxílio de um paquímetro digital ( $\pm 0,01$  mm) e empregando a seguinte expressão matemática:

$$RL = \frac{L_o - L}{L_o} \times 100 \quad (12)$$

Onde: RL = retração linear (%);

L = medida da altura da amostra sinterizada (mm);

$L_o$  = medida da altura da amostra a verde (mm).

### **Difratometria de raios X (DRX)**

A difratometria de raios X foi empregada nesta etapa de investigação para confirmar a natureza amorfa dos vidros obtidos após a fusão, determinar as fases presentes após tratamento térmico e investigar a cinética de cristalização. As medidas foram realizadas em um difratômetro de raios X modelo PHILIPS PW 3710, utilizando um tubo de cobre (radiação Cu  $K\alpha$ ), em um intervalo de ângulo  $2\theta$  de 5 a 60°, com passo de 0,02°. Para a investigação da cinética de cristalização, foi utilizado o mesmo equipamento, porém contendo uma câmara de aquecimento, com taxa de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup>. Para estimar a cristalinidade das amostras foi empregado o método semi-quantitativo proposto por Ohlberg (ROESKY & VARNER, 1991), por tratar-se de um método simples e que não exige padrões das fases cristalinas avaliadas. Este método consiste na medida da altura do maior pico da principal fase cristalina, a partir da base do background, no difratograma do vidro amorfo ( $I_g$ ) e do vidro tratado termicamente ( $I_x$ ). A cristalinidade foi, então, calculada por meio da seguinte expressão matemática:

$$\text{Cristalinidade} = \frac{I_g - I_x}{I_g} \times 100 \quad (13)$$

### **Análise dilatométrica (AD)**

Esta técnica foi utilizada para a determinação das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e de amolecimento dilatométrico ( $T_s$ ) e do coeficiente de expansão térmica (CET). O CET de cada

composição foi determinado de duas formas: do vidro não tratado termicamente (na forma de bastonete) e tratado termicamente (na forma de cilindros compactados). Em relação a este, os pós de cada composição de vidro foram umidificados a 9% e, então, prensados uniaxialmente por meio de uma prensa hidráulica em uma matriz de aço a 40 MPa (densidade a verde de  $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$ ). As amostras obtidas com 12 mm de diâmetro e cerca de 12 mm de altura foram secadas em um secador estacionário a  $120 \pm 5^\circ\text{C}$  por 2 h. Em seguida, as amostras secas foram, então, isotermicamente sinterizadas em um forno elétrico de laboratório ( $\pm 3^\circ\text{C}$ ) a intervalos de tempo apropriados (60 a 100 min) e temperaturas de 750, 800,  $850^\circ\text{C}$ . Após terminar a sinterização, as amostras foram resfriadas ao ar até a temperatura ambiente. A seguir, cada uma das amostras, na forma de bastonete (não sinterizada) e na forma cilíndrica (sinterizada), foi submetida ao ensaio de dilatometria em um dilatômetro NETZSCH modelo DIL 402C, com taxa de aquecimento de  $7,5^\circ\text{C.min}^{-1}$  e em um intervalo de temperatura de 20 a  $1000^\circ\text{C}$  para determinação do CET.

A seguir, serão apresentados os critérios de seleção da composição que foi utilizada como camada de proteção superficial de um produto esmaltado, de acordo com os objetivos deste trabalho.

#### **3.1.4 - Critérios de seleção do vidro desejado**

Os critérios empregados para a seleção da composição de interesse, dentre as várias investigadas, foram porosidade, fases cristalinas presentes e CET. A escolha da porosidade ocorreu devido ao fato que o vitrocerâmico desenvolvido não deveria apresentar manchamento apreciável, quando aplicado sobre a superfície vidrada de um revestimento cerâmico do tipo gres porcelânico. Após o tratamento térmico, seria desejável que ele apresentasse um bom desempenho com respeito às resistências ao desgaste e química, daí a importância da escolha da microestrutura que fosse adequada a estes objetivos. O CET é um parâmetro fundamental para que houvesse um bom acordo dilatométrico entre a camada vítrea e a vitrocerâmica. Em geral, os vidrados cerâmicos brilhantes presentes em revestimentos cerâmicos possuem CET entre  $55$  e  $70 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Desta forma, a composição LZS4A foi escolhida com base nos critérios apresentados. Na seqüência, a composição LZS4A foi obtida em escala semi-industrial.

### 3.1.5 - Obtenção do vidro desejado em escala industrial

A empresa escolhida para a obtenção da composição selecionada foi a Colorminas Colorifício e Mineração Ltda, localizada no município de Içara – SC. Quantidades apropriadas de cada uma das matérias-primas listadas no Quadro 3 foram pesadas em uma balança eletrônica com precisão de 0,2 kg, de tal forma a obter-se uma carga total de 1000 kg. A mistura foi adicionada a um forno de fusão de fritas contínuo, a óleo, a  $1480 \pm 5^\circ\text{C}$  por cerca de 5 h. O material fundido foi resfriado em água, obtendo-se, assim, uma frita homogênea. Cada lote de cerca de 100 kg de frita foi separado e analisado quanto à composição química. Os dois primeiros lotes de frita produzidos e os dois últimos foram desconsiderados, por apresentarem composição química muito diferente dos demais lotes obtidos. Os seis lotes intermediários, apresentando desvio padrão inferior a 5% na medida da composição química, foram, então, misturados e reservados para posterior utilização. A composição química final da frita, daqui para diante denominada LZS4Ax, é mostrada no Quadro 8. Esta frita possuía composição molar aproximada  $19\text{Li}_2\text{O}-8\text{ZrO}_2-64\text{SiO}_2-9\text{Al}_2\text{O}_3$  e possui CET conforme mostrado no Quadro 9.

**QUADRO 8 - Composição química da frita LZS4Ax**

Óxido	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
% em massa	59,39	13,57	15,61	8,64	0,31	0,70	0,09	0,22	0,62	0,02	0,82

**QUADRO 9 - CET da frita LZS4Ax**

Temperatura (°C)	700	800	900
CET (25 a 325°C) ( $\times 10^7 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )	$52,8 \pm 2,1$	$51,6 \pm 1,8$	$51,4 \pm 1,7$

Um teste preliminar foi realizado para se avaliar a resistência ao risco, na escala Mohs, do material vitrocerâmico LZS4Ax, quando aplicado sobre um revestimento cerâmico contendo

uma camada vítrea transparente. Os resultados deste teste mostraram que a resistência ao risco foi elevada de 4 (dureza ao risco do vidro) para 5 com a aplicação da camada vitrocerâmica e este valor era muito baixo para os objetivos deste trabalho, pois o propósito era a obtenção de um produto com dureza ao risco superior a 8 na escala Mohs. Para superar isto, experimentou-se desenvolver um material compósito, adicionando-se um material com dureza elevada (partícula de reforço) ao material vitrocerâmico LZS4Ax (matriz). A seguir, será demonstrada a metodologia empregada na obtenção e investigação deste material compósito.

### **3.2 - Preparação e investigação do material compósito**

Testes preliminares foram realizados na tentativa de se obter um material compósito, que apresentasse elevada resistência ao risco e reduzido desgaste por abrasão quando aplicado sobre uma superfície vidrada. Levando-se em conta que o material a ser adicionado à matriz vitrocerâmica precisaria apresentar boa afinidade com esta, foi considerada a possibilidade de utilização de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) ou silicato de zircônio ( $\text{ZrSiO}_4$ ) como partículas de reforço, por já estarem presentes na composição do vitrocerâmico e serem facilmente encontrados no mercado e a um custo baixo. Apesar de estes materiais possuírem resistências ao risco, na escala Mohs, de 9, 7 e 7,5, respectivamente, testes preliminares levaram à obtenção de uma superfície (material compósito sobre um vidro cerâmico brilhante) com valores de resistência ao risco variando de 7 a 9 na escala Mohs. Isto motivou a sistematização da investigação para a reprodução destes resultados e a compreensão dos fenômenos presentes.

#### **3.2.1 - Materiais utilizados na composição dos materiais compósitos**

As novas composições foram designadas por P (LZS4Ax), P10A, P20A, P10B, P20B, P10C e P20C e suas composições são apresentadas no Quadro 10. As composições apresentadas no Quadro 10 foram, em seguida, processadas para a obtenção das amostras para investigação.

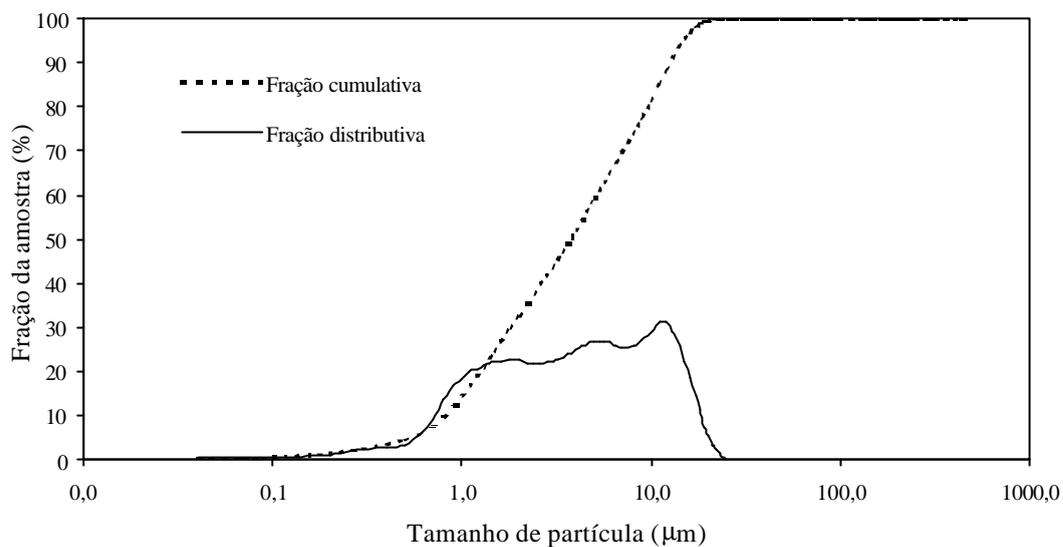
**QUADRO 10** - Composições mássicas dos materiais compósitos investigados

Constituinte	Composição (% em massa)						
	P	P10A	P20A	P10B	P20B	P10C	P20C
<b>LZS4Ax</b>	100,0	90,0	80,0	90,0	80,0	90,0	80,0
<b>Alumina</b>	0,0	10,0	20,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>Quartzo</b>	0,0	0,0	0,0	10,0	20,0	0,0	0,0
<b>Silicato de Zircônio</b>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,0	20,0

A alumina, o quartzo e o silicato de zircônio possuíam diâmetro médio de partícula, determinado mediante difração laser (modelo CILAS 1064L), de 74,48  $\mu\text{m}$ , 2,67  $\mu\text{m}$  e 6,57  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

### 3.2.2 - Método de processamento

Os constituintes de cada uma das composições mostrados no Quadro 10 tiveram sua massa determinada em balança eletrônica com resolução de 0,1 g, de tal forma que 1 kg de cada composição pôde ser obtido. A seguir, cada composição foi moída a seco em um moinho rápido de laboratório por 10 min e, em seguida, em um moinho de bolas cilíndrico, a úmido, por 2 h. Subseqüentemente, cada barbotina foi secada em estufa a  $120 \pm 5^\circ\text{C}$  por 2 h e desagregada em peneira de malha 60 mesh (250  $\mu\text{m}$ ) para obter-se um pó. O diâmetro médio de partícula das diferentes composições, determinado mediante difração laser (modelo CILAS 1064L), variou entre 3,76 e 4,68  $\mu\text{m}$ . Para ilustrar, a Figura 12 mostra a curva de distribuição granulométrica da composição P20C.



**FIGURA 12** - Curva de distribuição granulométrica da composição P20C

Uma amostra de cada uma das composições investigadas foi coletada para determinação das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_c$ ), de amolecimento dilatométrico ( $T_s$ ) e de fusão ( $T_m$ ).

Subseqüentemente, os pós dos materiais compósitos foram preparados para a avaliação do comportamento de cada composição compactada durante sinterização. Os pós foram umidificados a 9% em massa e, então, prensados uniaxialmente por meio de uma prensa hidráulica em uma matriz de aço a 40 MPa (densidade aparente a verde de  $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$ ). As amostras obtidas, com 12 mm de diâmetro e cerca de 10 mm de altura, foram secadas em um secador estacionário a  $120 \pm 5^\circ\text{C}$  por 2 h. A seguir, as amostras secas foram isotermicamente sinterizadas em um forno elétrico de laboratório ( $\pm 3^\circ\text{C}$ ) a intervalos de tempo apropriados (60 a 100 min) e temperaturas variando de 550 a  $900^\circ\text{C}$ . Após o término da etapa de sinterização, as amostras foram resfriadas ao ar até a temperatura ambiente.

As amostras preparadas foram caracterizadas por meio das técnicas que serão descritas a seguir.

### **3.2.3 - Técnicas de caracterização empregadas**

#### **Análise térmica diferencial (ATD)**

Esta técnica, descrita no item 3.1.3, permitiu a determinação das temperaturas  $T_c$  e  $T_m$ . Os ensaios foram realizados em um equipamento de análise térmica de alta temperatura NETZSCH (modelo STA 409EP), em ar e a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , em um intervalo de temperatura compreendido entre 20 e  $1100^\circ\text{C}$ , usando-se um cadinho de alumina vazio como referência.

#### **Análise dilatométrica (AD)**

Esta técnica foi empregada para determinação das temperaturas  $T_g$  e  $T_s$  dos pós dos materiais compósitos e do CET das amostras sinterizadas. Estas medidas foram realizadas em um dilatômetro NETZSCH modelo DIL 402C, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , no intervalo de temperatura compreendido entre 15 a  $1000^\circ\text{C}$ .

#### **Comportamento durante a sinterização**

O comportamento durante a sinterização dos pós dos materiais compósitos investigados foi avaliado mediante a determinação da retração linear (RL). A RL de cada amostra foi determinada com o auxílio de um paquímetro digital ( $\pm 0,01$  mm), empregando a Equação 12.

#### **Análise qualitativa de fases**

A determinação das fases cristalinas formadas nas amostras investigadas durante os tratamentos térmicos foi realizada por difratometria de raios X (DRX). Cada amostra foi previamente moída em moinho de ágata e peneirada em peneira de malha 325 mesh, de forma que a granulometria dos pós ficou abaixo de  $45\ \mu\text{m}$ . A seguir, as fases cristalinas presentes em cada amostra foram determinadas em um difratômetro de raios X modelo PHILIPS PW 3710 (radiação  $\text{Cu K}\alpha$ ), no intervalo de ângulo  $2\theta$  entre 2 e  $72^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$ . A avaliação da posição dos picos existentes nos difratogramas em relação ao ângulo  $2\theta$ , com o auxílio de um arquivo JCPDS, permitiu a identificação das fases cristalinas presentes.

### **Análise microestrutural**

Após o tratamento térmico, cada amostra foi transversalmente cortada, sendo esta seção lixada e polida com pasta de alumina com granulometria de 1  $\mu\text{m}$ , e, a seguir, atacada em solução a 2% em volume de HF por 25 s e coberta com uma fina camada de ouro. As amostras devidamente preparadas foram, então, analisadas microestruturalmente em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo PHILIPS XL-30, que permitiu evidenciar, dentre outras coisas, a forma, tamanho e distribuição das fases presentes. Este instrumento também é equipado com uma microsonda EDAX para determinação da composição química puntual.

### **Absorção d'água (AA)**

A absorção d'água, uma medida da porosidade aberta em um material densificado e, também, uma medida indireta do grau de sinterabilidade de um material sinterizado, foi realizada pelo método da fervura em água, de acordo com a norma NBR 13818/97 – Anexo B, e empregando-se a seguinte expressão matemática:

$$AA = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (14)$$

Onde: AA = absorção d'água (%);

$m_0$  = massa seca (g);

$m$  = massa úmida (g).

### **Resistência química**

A resistência química representa a vida útil do material investigado quando submetido ao ataque químico (ácido ou básico). A resistência química das composições investigadas foi avaliada submetendo-se cada amostra, nas dimensões de 10 mm x 10 mm x 25 mm, às soluções aquosas a 1% em massa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ataque ácido) e 1% em massa de NaOH (ataque básico), de acordo com Oliveira (1997). Cada amostra foi secada em estufa a  $120 \pm 5^\circ\text{C}$  por 2 h e sua massa foi determinada em balança eletrônica com precisão de 0,01 g. Em seguida, cada amostra foi submersa em cada uma das soluções e mantida por 650 h. Neste intervalo de tempo, as soluções

foram trocadas duas vezes em intervalos de tempo regulares. Após, cada amostra foi secada em estufa e sua massa foi determinada novamente. A massa de material removido de cada amostra foi utilizada para determinação da resistência química, com o uso da seguinte expressão matemática:

$$PP = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (15)$$

Onde: PP = perda percentual de massa (%);

$m_i$  = massa inicial (g);

$m_f$  = massa após ataque químico (g).

### **Módulo de resistência à flexão (MRF)**

O módulo de resistência à flexão de cada uma das composições investigadas foi determinado em uma máquina de ensaios mecânicos EMIC, modelo DL 60.000, com capacidade de 60 tonf. O ensaio foi executado segundo as normas NBR 13818/97 – anexo C e ISO 10545-4/95.

### **Resistência ao risco**

A resistência ao risco de cada uma das composições investigadas foi determinada por meio da dureza ao risco, na escala Mohs, conforme norma NBR 13818/97 – Anexo V.

### **Resistência à abrasão profunda**

A resistência à abrasão profunda das amostras sinterizadas foi determinada em um abrasímetro GABRIELLI CAP, segundo as normas NBR 13818/97 – Anexo E e ISO 10545-6/95.

As composições investigadas são opacas e, portanto, não atendem ao objetivo principal deste trabalho relativo à obtenção de um produto brilhante. Assim, foi necessário aplicar cada uma das composições com um design apropriado, de forma a permitir que o brilho da camada vidrada pertencente ao produto original fosse evidenciado.

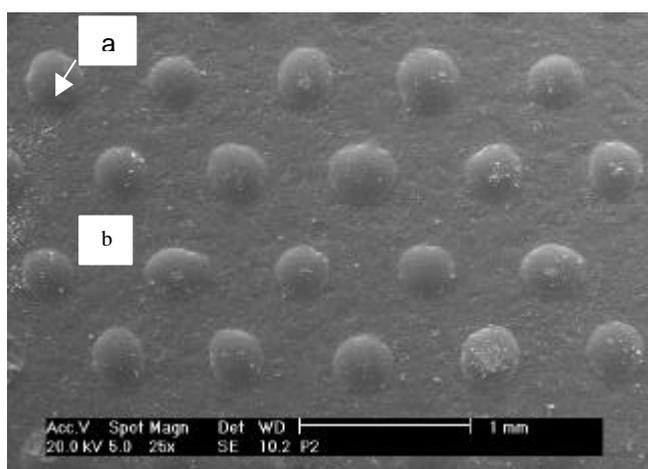
Assim, a seguir, serão mostradas as técnicas de processamento empregadas na obtenção do produto final e as técnicas de caracterização utilizadas.

### **3.3 - Obtenção e caracterização do produto final**

Como já foi discutido anteriormente, revestimentos cerâmicos com elevada resistência ao risco (escala Mohs) não são brilhantes, enquanto que aqueles brilhantes possuem baixa resistência ao risco. A proposta deste trabalho é projetar uma camada de proteção para um revestimento cerâmico do tipo gres porcelânico esmaltado, que apresente estas duas propriedades citadas, brilho e resistência ao desgaste, de forma otimizada.

Materiais vitrocerâmicos do Sistema LZSA podem apresentar elevada resistência ao risco, mas não são brilhantes. Levando em conta que a resistência ao risco segundo Mohs é uma medida subjetiva, quando polidos estes materiais têm seu valor de resistência ao risco reduzido, já que quanto maior o brilho apresentado pelo material, de mesma composição química, maior a facilidade de se observar a olho nu a modificação superficial ocorrida. Desta forma, uma camada contínua e uniforme deste material vitrocerâmico não poderia ser aplicada sobre a superfície do revestimento cerâmico do tipo gres porcelânico esmaltado. Assim, foi necessário aplicar uma camada deste material, de tal forma que permitisse observar-se o brilho superficial da camada vidrada do revestimento citado e, ao mesmo tempo, protegesse esta camada vítrea brilhante da ação de agentes abrasivos que pudessem provocar riscos superficiais na mesma.

Para que se pudesse atingir este objetivo, o material vitrocerâmico desenvolvido foi aplicado sobre a superfície vítrea do revestimento já queimado, na forma de serigrafia, utilizando-se um design específico (Figura 13), na forma de pontos circulares geometricamente distribuídos sobre a superfície a ser protegida (camada vítrea). Com isto, pretendia-se obter o mesmo valor de livre caminho médio ( $\lambda$ ) para cada ponto aplicado em relação ao seu vizinho imediatamente próximo e empregar a melhor relação volume de aplicação por área aplicada.



**FIGURA 13** - Micrografia (vista superior) obtida por MEV (aumento de 25x) da composição P10C mostrando o design utilizado na aplicação do material vitrocerâmico: (a) material vitrocerâmico e (b) superfície vidrada do revestimento cerâmico

### 3.3.1 - Obtenção do produto final

Os materiais utilizados na obtenção do produto final foram:

- revestimento cerâmico do tipo gres porcelânico esmaltado;
- composições investigadas;
- veículo para a preparação de pastas serigráficas;
- telas serigráficas.

#### Revestimento cerâmico

Para a obtenção do produto final, foi escolhido um revestimento cerâmico do tipo gres porcelânico esmaltado no formato 45 cm x 45 cm, pertencente a uma empresa produtora de revestimentos cerâmicos de Santa Catarina, de tal forma que a camada vidrada deste revestimento possuísse baixa porosidade e alto brilho, apesar da baixa resistência ao risco (4 na escala Mohs). O CET era igual a  $64 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

### **Composições utilizadas**

As composições dos materiais compósitos apresentados no Quadro 10 foram utilizadas como camada de proteção do revestimento cerâmico para investigação subsequente.

### **Veículo para a preparação de pastas serigráficas**

Os materiais compósitos foram aplicados por meio da técnica conhecida como serigrafia. Para isto, pastas serigráficas foram preparadas a partir dos materiais compósitos na forma de pó, utilizando o veículo serigráfico WB41 para terceira queima da ZSCHIMMER-SCHWARZ, com a seguinte composição em base mássica: 45% de veículo serigráfico e 55% de material compósito em pó.

### **Telas serigráficas**

Foram utilizadas quatro diferentes telas serigráficas com malha 32 mesh para reproduzir o design apresentado na Figura 13. Este design era composto por pontos circulares, por meio dos quais os materiais compósitos seriam aplicados, com diâmetro ( $d_c$ ) aproximado de 0,316 mm e diferentes valores de Livre Caminho Médio ( $\lambda$ ), de tal forma a se obter valores variáveis de Frações de Área Coberta ( $f_{ac}$ ), isto é, a relação entre a área coberta pelo material compósito aplicado e a área total. Os valores de  $d_c$ ,  $\lambda$  e  $f_{ac}$  foram obtidos por meio do software Imago versão 2.1.32, que permitiu a análise das imagens das amostras investigadas obtidas por microscopia ótica (estereoscópio Olympus modelo SZX12 com aumento de 82x) e que, em seguida, foram capturadas e digitalizadas por meio do software Scion VisiCapture.

Primeiramente, foram preparadas as pastas serigráficas a partir das composições dos materiais compósitos apresentados no Quadro 10. Cada uma das composições na forma de pó, com diâmetro médio de partícula inferior a 5  $\mu\text{m}$ , foi misturada com o veículo serigráfico sob agitação mecânica por cerca de 20 min, obtendo-se uma pasta para serigrafia. Subseqüentemente, cada uma destas pastas foi aplicada sobre a superfície do revestimento cerâmico escolhido usando-se a técnica de serigrafia. As aplicações foram realizadas de forma a se obter espessura de camada ( $h$ ) de, aproximadamente, 0,075 mm. Finalmente, cada peça foi secada em um secador estacionário de laboratório a  $110 \pm 5^\circ\text{C}$  por 2 h e tratadas termicamente em um forno

contínuo a rolos de laboratório a gás ( $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ), com ciclo total de 41 min e temperatura máxima de  $880^{\circ}\text{C}$ . A seguir, as peças foram cortadas em formatos apropriados para serem caracterizadas.

### **3.3.2 - Caracterização do produto final**

As seguintes técnicas de caracterização foram empregadas para avaliar as propriedades das amostras obtidas: determinação da resistência ao risco, determinação do desgaste superficial e determinação do brilho superficial.

#### **Determinação da resistência ao risco**

A resistência ao risco, na escala Mohs, foi determinada conforme norma NBR 13818/97 - Anexo V.

#### **Determinação do desgaste superficial**

O desgaste superficial das amostras foi determinado por meio do método PEI, conforme norma NBR 13818/97 - Anexo D, porém submetendo cada uma das amostras a diferentes números de giros, variando de 150 a 6000 giros. O desgaste foi avaliado comparando-se a área de material removido e a área total mediante a utilização do software Imago versão 2.1.32, que permitiu a análise das imagens das amostras investigadas obtidas por microscopia ótica (microscópio ótico Olympus modelo BX60M com aumento de 20x) e que, em seguida, foram digitalizadas.

#### **Determinação do brilho superficial**

O brilho superficial foi determinado utilizando-se um equipamento para medida do brilho superficial BYK-GARDNER Instruments, modelo Micro Tri-Gloss  $\mu$ , com ângulo de  $60^{\circ}$ .

#### **Determinação da resistência ao manchamento**

A resistência ao manchamento foi determinada de acordo com a norma NBR 13.818/97 - Anexo G e ISO 10.545-14/95.

Todos os dados obtidos por quaisquer dos métodos apresentados neste capítulo foram tratados estatisticamente e o método empregado neste tratamento é apresentado a seguir.

### 3.4 - Tratamento estatístico dos resultados

Todos os resultados obtidos representam uma média aritmética de, ao menos, cinco medidas realizadas para cada amostra obtida. A média aritmética ( $x_m$ ) e a dispersão em torno desta, representada pelo desvio-padrão ( $\sigma$ ), foram calculadas por meio das seguintes expressões matemáticas:

$$x_m = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (16)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_m)^2}{n-1}} \quad (17)$$

Onde:  $x_m$  = média aritmética;  
 $\sigma$  = desvio-padrão;  
 $x_i$  = resultado da i-ésima medida;  
 $n$  = número de medidas.

A seguir, os resultados obtidos neste trabalho, quando da execução da metodologia ora exposta, serão apresentados e discutidos.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O emprego da tecnologia do pó na obtenção de materiais vitrocerâmicos tem se mostrado uma alternativa interessante, sob vários aspectos, na obtenção de produtos sinterizados, em relação às outras formas de conformação, tais como sopro e laminação, já que permite a obtenção de peças com geometria relativamente complexa, em processos automatizados de elevada produtividade.

Entretanto, a utilização desta tecnologia traz consigo algumas limitações para serem superadas, quando se deseja materiais densos e com elevadas propriedades mecânicas. A principal delas é a porosidade. Segundo CLARK & REED (1986), a característica mais desejável de vitrocerâmicos obtidos por sinterização de pós é a obtenção de um corpo não poroso, já que a porosidade interfere fortemente nas propriedades finais do produto. A compactação de pós de vidro, que apresenta baixíssima ou nenhuma plasticidade, leva à obtenção de compactos com apreciável porosidade, que por sua vez são de difícil eliminação durante a sinterização. Esta dificuldade é acentuada no caso de materiais vitrocerâmicos, sobretudo aqueles que apresentam cristalização superficial. Superfícies pré-existentes atuam como agentes nucleantes e os cristalitos podem crescer da superfície de cada partícula de vidro em direção ao centro (CLARK & REED, 1986). Ocorreria, portanto, uma competição entre os processos de cristalização e de sinterização. Desta forma, a cristalização na superfície das partículas vítreas inibiria a sinterização e os poros permaneceriam no material.

Conforme foi apresentado anteriormente, este trabalho tem como objetivo principal projetar um material vitrocerâmico, que atue como camada de proteção da superfície vidrada de um revestimento cerâmico do tipo gres porcelânico esmaltado. Além de elevadas resistências ao risco e ao desgaste, é desejável que este material apresente baixa porosidade, para diminuir a susceptibilidade à intrusão de sujeiras e, conseqüentemente, ao manchamento.

Desta forma, a compreensão do comportamento do Sistema LZSA durante os processos de sinterização e cristalização, correlacionando-a com as propriedades finais do material, é muito importante para os objetivos deste trabalho.

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos neste trabalho, seguindo a mesma seqüência de apresentação do capítulo anterior, Procedimento Experimental, isto é:

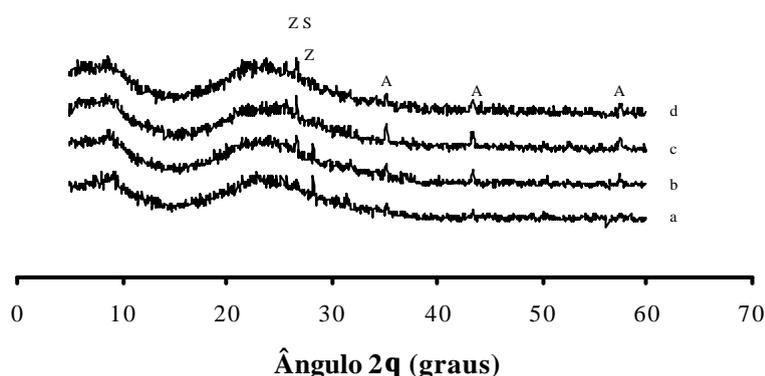
- Obtenção do vidro desejado;
- Investigação dos materiais compósitos;
- Obtenção e caracterização do produto final.

#### 4.1 - Obtenção do vidro desejado

Neste item, os resultados serão apresentados e discutidos de forma a mostrar os motivos pelos quais a composição LZS4A foi escolhida para a etapa seguinte deste trabalho, que é a investigação dos materiais compósitos. O enfoque principal será dado sobre o comportamento deste sistema durante a sinterização, o mecanismo de cristalização predominante no sistema investigado, as fases presentes nos vidros obtidos com e sem tratamento térmico e os coeficientes de expansão térmica (CET) obtidos após o tratamento térmico. Primeiramente, serão apresentados os resultados de caracterização dos vidros.

##### 4.1.1 - Caracterização dos vidros

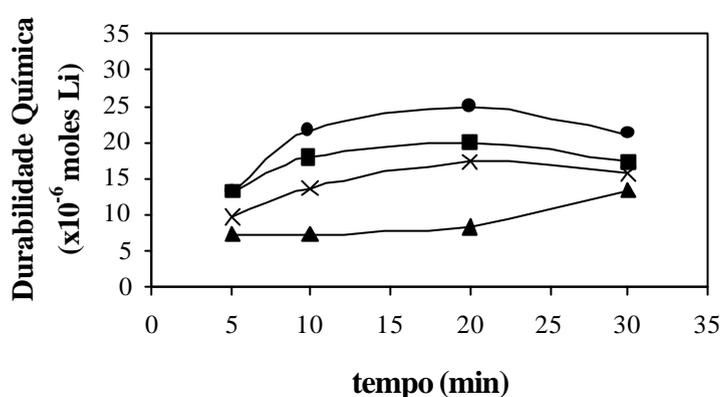
A Figura 14 evidencia a natureza amorfa destes vidros, ainda que alguns pequenos picos de difração referentes ao  $ZrSiO_4$ ,  $ZrO_2$  e  $Al_2O_3$  tenham sido identificados.



**FIGURA 14** - Difratogramas dos vidros investigados: (a) LZS1A, (b) LZS2A, (c) LZS4A e (d) LZS6A. A:  $Al_2O_3$ ; ZS:  $ZrSiO_4$ ; Z:  $ZrO_2$

Tais fases cristalinas identificadas são devidas, em menor grau, à devitrificação e contaminação, no caso da alumina, proveniente do cadinho comercial utilizado para a fusão das composições. Além disso, tais contaminações ou parciais cristalizações auxiliam no processo de cristalização (RABINOVICH, 1985), já que atuam como sítios de nucleação. Segundo Budnikov e Pivinskii (1967), concentrações de até 1,5% em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aumentam a cristalização.

A Figura 15 mostra os resultados dos ensaios de durabilidade química realizados nos vidros investigados. Os vidros, em geral, possuem elevada durabilidade química. Porém, mesmo os melhores vidros não são rigorosamente inertes, isto é, todos os vidros são atacados em maior ou menor grau por algum solvente.



**FIGURA 15** - Durabilidade química dos vidros investigados em função do tempo de ataque em água destilada: LZS1A; LZS2A; LZS4A; x LZS6A

A durabilidade química é dependente da temperatura, do tempo de contato entre o vidro e o solvente e da composição química do vidro, isto é, da natureza e intensidade das ligações químicas existentes no vidro. Segundo Pannhorst (1995), a substituição de  $\text{Si}^{+4}$  na estrutura do vidro por  $\text{Al}^{+3}$  pode ser alcançada em uma extensa faixa de composição, quando uma compensação de carga é feita por pelo menos um dos seguintes íons:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  ou  $\text{Zn}^{+2}$ . Nestes casos, tetraedros de  $\text{AlO}_4$  são formados e conectados a tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , com os cátions ocupando as cavidades da estrutura e fornecendo a neutralidade à estrutura. Ou seja, neste sistema,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  age como formador de rede em substituição ao  $\text{SiO}_2$ . Entretanto, o íon alumínio trivalente nem sempre atua como um formador de rede. Para Varshneya (1994), as configurações

estruturais dependem da relação molar  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}_2\text{O}$  (M é o cátion alcalino; neste caso, o  $\text{Li}^+$ ). Quando esta relação é menor do que a unidade, o íon  $\text{Al}^{3+}$  atua como um formador de rede e apresenta coordenação tetraédrica. As composições de vidros investigadas neste trabalho apresentam os seguintes valores para a relação molar  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$ : 0,25 para o vidro LZS1A, 0,43 para o vidro LZS2A, 0,50 para o vidro LZS4A e 0,48 para o vidro LZS6A. Nos vidros investigados, portanto, o alumínio deve ser considerado um formador de rede. Nestes casos, o excesso de carga negativa no grupo  $\text{AlO}_4^{-1}$  é satisfeito pelo íon  $\text{Li}^+$ . Desta forma, segundo Varshneya (1994), a adição de um íon alumínio a um vidro de silicato alcalino remove um oxigênio não ligado e isto deve permitir ao vidro atingir uma estrutura mais compactada. Assim, seria de se esperar que a substituição parcial de  $\text{ZrO}_2$  por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  retivesse quantidades maiores de íon  $\text{Li}^+$  na estrutura e, portanto, apresentasse maior durabilidade química. O vidro LZS1A, neste trabalho, possui a seguinte fórmula molar:  $19,2\text{Li}_2\text{O} \cdot 0,66,7\text{SiO}_2 \cdot 0,9,3\text{ZrO}_2 \cdot 4,8\text{Al}_2\text{O}_3$ , ou seja, 4,8 átomos de alumínio absorvem 4,8 átomos de lítio, sobrando 14,4 átomos de lítio. Por extensão de raciocínio aos demais vidros, conclui-se que sobram 10,4 átomos de lítio para o vidro LZS2A, 9,4 para o vidro LZS4A e 10 para o vidro LZS6A. Assim, de acordo com Varshneya (1994), a durabilidade química dos vidros investigados teria a seguinte ordem: LZS4A > LZS6A > LZS2A > LZS1A. De fato, isto pôde ser confirmado na Figura 15, em que o aumento do percentual de substituição de  $\text{ZrO}_2$  por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  provocou uma redução na quantidade de lítio dissolvido em água. A durabilidade química poderia ser aumentada além dos valores obtidos, apenas ajustando-se a relação molar  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$ ; entretanto, a  $T_g$  deste vidro seria aumentada, possivelmente provocando um aumento da porosidade final do corpo sinterizado. Oliveira (1997) obteve o valor de durabilidade química de  $14 \times 10^6$  mol para o vidro V-785 para 20 min de exposição, enquanto que, neste trabalho, o vidro de composição mais próxima a este (LZS1A) apresentou valor de  $25 \times 10^6$  mol no mesmo intervalo de tempo. Isto se deve ao maior teor de  $\text{Li}_2\text{O}$  presente no vidro LZS. A durabilidade química é uma propriedade importante na investigação de vidros, já que demonstra a suscetibilidade deste à solubilização de metais alcalinos em água. Por exemplo, uma baixa durabilidade química pode levar a uma expressiva modificação composicional durante o processo de moagem a úmido.

O Quadro 11 apresenta os valores de massa específica dos vidros investigados e mostra que a substituição parcial de  $\text{ZrO}_2$  por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reduziu a massa específica dos vidros.

**QUADRO 11** - Densidades medida e calculada dos vidros investigados segundo Appen<sup>1</sup> e Higgins & Sun<sup>2</sup> (NAVARRO, 1991)

Vidros	LZS1A	LZS <sup>3</sup>	LZS2A	LZS4A	LZS6A
$r_{\text{medida}} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	2,64 ± 1,7	2,68	2,57 ± 1,5	2,52 ± 1,3	2,49 ± 1,3
$r_{\text{calculada}}^1 \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	2,66	2,68	2,61	2,55	2,49
$r_{\text{calculada}}^2 \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	2,64	-	2,60	2,53	2,48

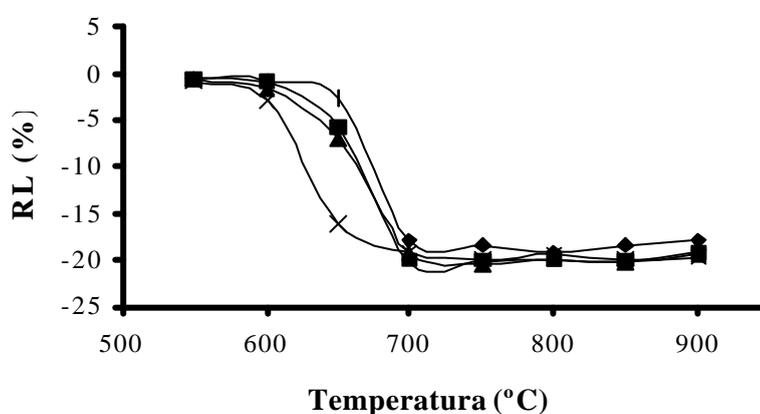
<sup>3</sup> Vidro V-785 investigado por Oliveira (1997) e tomado como referência neste trabalho

Oliveira (1997) afirmou que o elemento zircônio, por ser um formador de rede na estrutura de um vidro e devido a sua elevada força de campo, aumenta o número de ligações de oxigênio por átomo de silício, tornando a estrutura do vidro mais compactada. Por outro lado, como foi visto anteriormente, o íon  $\text{Al}^{+3}$  atua como um formador de rede nos vidros investigados. Entretanto, a zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) é um óxido intermediário, sendo, portanto, dependendo do seu teor em um dado vidro, um formador de rede, já que estabelece um maior número de ligações entre átomos de oxigênio e de silício. Desta forma, na presença de íons  $\text{Zr}^{+4}$ , os vidros resultantes apresentam uma estrutura mais densa, conforme observado por Oliveira (1997). Por outro lado, no presente trabalho, o  $\text{ZrO}_2$  foi substituído por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e, apesar do íon  $\text{Al}^{+3}$  também atuar como um óxido formador de rede na composição dos vidros investigados, a ação deste na estrutura do vidro parece ser menos pronunciada. De fato, o alumínio tem um número de coordenação menor em relação ao zircônio. Isto implica em rompimento de ligações químicas entre silício e oxigênio, tornando a estrutura mais aberta. Além disso, há uma significativa diferença entre as massas atômicas dos elementos zircônio e alumínio, respectivamente 91,22 e 26,98 u.m.a. (unidade de massa atômica). Conseqüentemente, uma diminuição da massa específica do vidro é esperada. O Quadro 11, a qual relaciona os valores medidos e calculados de massa específica dos vidros investigados, evidencia claramente este efeito.

#### 4.1.2 - Comportamento durante o processo de sinterização

Como já foi citado anteriormente, o processo de sinterização antecede a etapa de cristalização no processo de tratamento térmico de um material vitrocerâmico obtido a partir do pó. É desejável que o processo de sinterização seja completado, ou ao menos evolua consideravelmente, antes que se inicie o processo de cristalização. Por isso, é importante conhecer o efeito causado pela substituição de  $ZrO_2$  por  $Al_2O_3$  durante a sinterização.

As Figuras 16 e 17 mostram, respectivamente, o comportamento dos vidros investigados durante a sinterização por meio de medidas de retração linear e de densidade relativa.

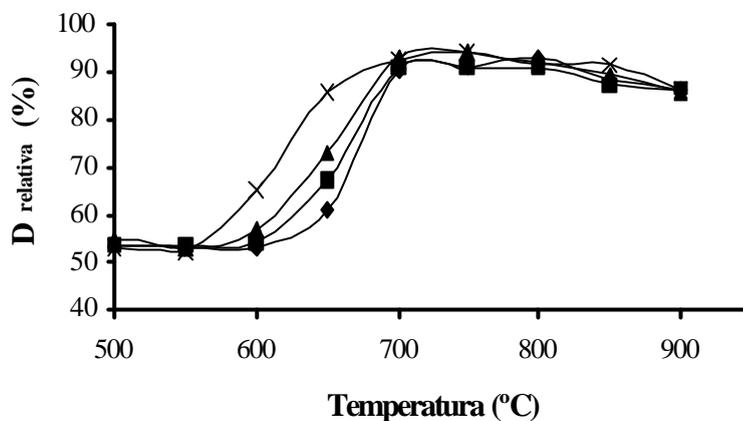


**FIGURA 16** - Retração linear dos vidros investigados em função da temperatura:

♦ LZS1A; ▲ LZS2A; ■ LZS4A; x LZS6A

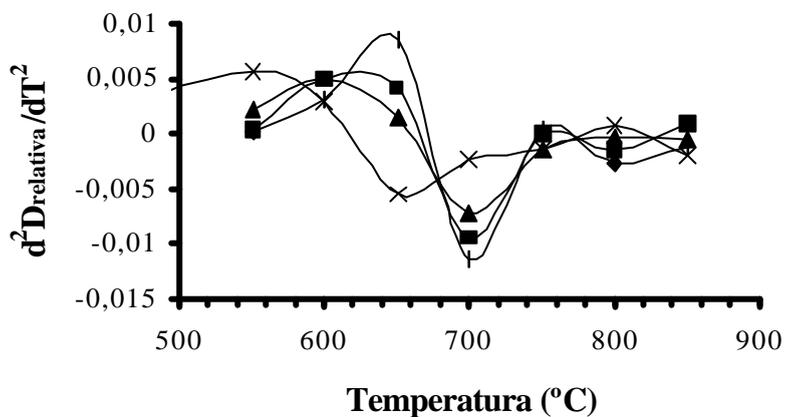
De acordo com as Figuras 16 e 17, a densificação iniciou progressivamente em temperaturas mais baixas à medida que aumentou o percentual de substituição de  $ZrO_2$  por  $Al_2O_3$ . Para o vidro LZS1A, a densificação teve início a 640°C, enquanto que para o vidro LZS6A iniciou a cerca de 560°C. Entretanto, a densificação praticamente foi interrompida (na verdade, a taxa de densificação foi reduzida quase a “zero”) a aproximadamente 700°C para todas as composições investigadas, exceto para o vidro LZS6A, cuja interrupção ocorreu a 660°C. A Figura 18 mostra claramente estas temperaturas, isto é, tomando a função que expressa o comportamento da densidade relativa em função da temperatura e determinando a sua derivada

segunda com relação à temperatura, se obtém com precisão as fontes de máximo e mínimo, que representam as temperaturas de início e interrupção do processo de densificação.



**FIGURA 17** - Densidade relativa dos vidros investigados em função da temperatura:

◆ LZS1A; LZS2A; LZS4A; x LZS6A

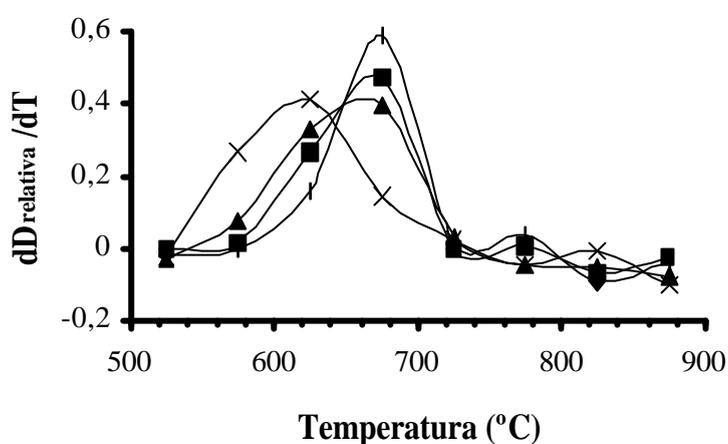


**FIGURA 18** - Derivada segunda da densidade relativa em função da temperatura para os vidros

investigados: ◆ LZS1A; LZS2A; LZS4A; x LZS6A

Na verdade, a taxa de densificação foi reduzida praticamente a zero a cerca de 700°C devido ao início do processo de cristalização, como será visto oportunamente. Desta forma, a densificação ocorreu em uma faixa de temperatura de cerca de 90°C.

A máxima taxa de densificação, conforme mostrado na Figura 19, que relaciona a primeira derivada da densidade relativa em função da temperatura, ocorreu às temperaturas de 675, 670, 660 e 620°C, respectivamente para os vidros LZS1A, LZS2A, LZS4A e LZS6A. A partir desta temperatura, a taxa de densificação diminuiu devido ao início do processo de cristalização. Estas temperaturas estão de acordo com as temperaturas de início da cristalização observadas nas curvas de ATD dos vidros investigados (Figura 20). Nestas temperaturas ocorre um aumento progressivo da viscosidade do sistema, inibindo a sinterização viscosa e provocando a redução na taxa de densificação.



**FIGURA 19** - Derivada primeira da densidade relativa em função da temperatura para os vidros investigados: ♦ LZS1A; ▲ LZS2A; ■ LZS4A; x LZS6A

A densidade relativa alcançada foi de 91% para os vidros LZS1A e LZS2A e aproximadamente 93% para os vidros LZS4A e LZS6A. A menor porosidade alcançada pelos vidros LZS4A e LZS6A (7%) será importante na definição da composição de vidro que será escolhida para a obtenção do material compósito, já que isto permitiria uma redução na tendência ao manchamento do produto final.

O principal mecanismo de transporte de massa atuante na sinterização de materiais vítreos é o de fluxo viscoso. De acordo com o modelo de fluxo viscoso de Frenkel (SHYU & LEE, 1995), os parâmetros que determinam a sinterabilidade de um pó de vidro são o tamanho de partícula, a tensão superficial e a viscosidade. Entretanto, a viscosidade do vidro pode ser

considerada o mais importante parâmetro que controla a sinterabilidade dos pós de vidro. Durante o aquecimento, quanto menor a temperatura em que um vidro, comparativamente, atingir o estado plástico-viscoso, isto é, sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), menor será a temperatura de início do processo de densificação deste vidro, já que acima de  $T_g$  ocorre uma significativa redução de viscosidade. O Quadro 12 mostra os parâmetros térmicos de interesse obtidos por meio de análise térmica diferencial (ATD) e análise dilatométrica (AD). O Quadro 12 mostra que a  $T_g$  diminuiu com o aumento do percentual de substituição de  $ZrO_2$  por  $Al_2O_3$  nas composições dos vidros investigados. Dois fatores importantes devem ter provocado esta redução da  $T_g$ .

**QUADRO 12 - Propriedades térmicas dos vidros investigados**

Propriedade térmica	Temperatura (°C)			
	LZS1A	LZS2A	LZS4A	LZS6A
Temperatura de Transição Vítrea ( $T_g$ )	558	554	540*	504
Temperatura de Cristalização 1 ( $T_{c1}$ )	767	758	751	745
Temperatura de Cristalização 2 ( $T_{c2}$ )	884	891	-	-
Temperatura de Amolecimento Dilatométrico ( $T_s$ )	621	605	-	559
Temperatura de Fusão ( $T_m$ )	993	961	933	945
DT ( $T_c - T_g$ )	209	204	211	241
$T_g/T_m$	0,66	0,67	0,68	0,64

\* Estimada por ATD

Primeiramente, o ajuste composicional feito nas composições propostas, a partir das matérias-primas disponíveis para a substituição de  $ZrO_2$  por  $Al_2O_3$ , provocou um aumento no percentual de óxidos fundentes, como  $Na_2O$ ,  $K_2O$  e até mesmo  $Li_2O$ , conforme mostrado no Quadro 7. Estes óxidos são modificadores de rede na formação dos vidros e um dos efeitos mais

pronunciáveis é a redução da viscosidade do vidro, permitindo que a  $T_g$  seja alcançada a temperaturas menores.

O outro fator diz respeito à substituição de  $ZrO_2$  por  $Al_2O_3$ . Oliveira (1997) investigou uma larga faixa de composição do Sistema LZS e observou que o aumento de  $ZrO_2$  na composição do vidro, para uma mesma relação  $Li_2O/SiO_2$ , aumentou a viscosidade do vidro. A zircônia é um óxido intermediário, sendo, portanto, dependendo do seu teor em um dado vidro, um formador de rede, já que estabelece um maior número de ligações entre átomos de oxigênio e de silício. Desta forma, na presença de íons  $Zr^{+4}$ , os vidros resultantes apresentam uma estrutura mais densa e, por conseguinte, um valor de  $T_g$  mais elevado. Em seu trabalho, Oliveira observou que a  $T_g$  aumentou de 460 para 565°C como resultado da adição de  $ZrO_2$ . Como foi visto anteriormente, o íon  $Al^{+3}$  também atuar como um óxido formador de rede na composição dos vidros investigados, apesar de que a ação deste na estrutura do vidro é menos pronunciada em relação ao íon  $Zr^{+4}$ . De fato, o alumínio tem um número de coordenação menor com relação ao zircônio. Isto implica em rompimento de ligações químicas entre silício e oxigênio, tornando a estrutura mais aberta. Conseqüentemente, uma diminuição da densidade é esperada. O Quadro 11, o qual relaciona os valores de densidade medidos e calculados, evidencia claramente este efeito. Pode-se afirmar, desta forma, que a redução da  $T_g$  está associada ao aumento da sinterabilidade dos vidros investigados. De fato, se for considerada a diferença entre  $T_c$  e  $T_g$ ,  $\Delta T$  (Quadro 12), pode-se constatar que esta diferença aumentou com a redução da  $T_g$ .

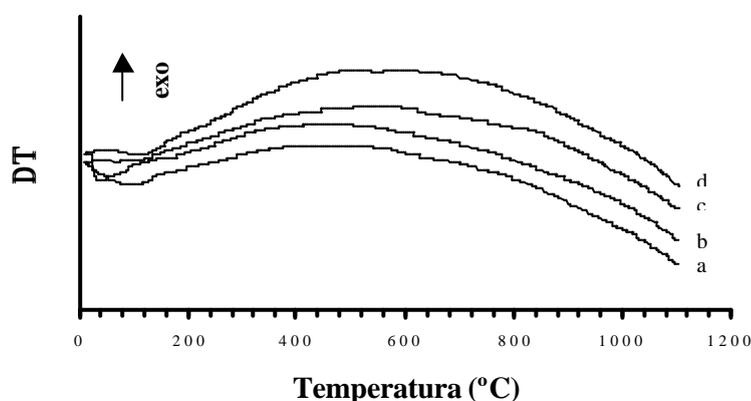
Contudo, apesar do aumento da sinterabilidade do vidro com o aumento do percentual de  $Al_2O_3$ , devido à redução da  $T_g$ , segundo Shyu & Lee (1995) este efeito seria limitado pela cristalização na superfície das partículas de vidro, já que este fenômeno resulta em um rápido aumento da viscosidade e inibe o processo de sinterização por fluxo viscoso. Portanto, além da viscosidade, a capacidade de cristalização do pó de vidro precursor também determina a densificação de vários sistemas vitrocerâmicos.

É pertinente, portanto, discutir o fenômeno de cristalização do sistema investigado.

### 4.1.3 - Mecanismo de cristalização predominante no sistema investigado

Segundo Rabinovich (1982), a sinterização é melhorada quando o mecanismo de cristalização é do tipo superficial, já que na cristalização volumétrica a sinterização é dificultada devido ao aumento da viscosidade do sistema.

O mecanismo de cristalização predominante no sistema em questão pode ser avaliado comparando-se dois distintos termogramas obtidos por ATD para uma mesma composição: um realizado em um corpo monolítico, obtido a partir da composição fundida, e o outro a partir do pó da frita moída. A Figura 20 mostra os termogramas obtidos por ATD dos corpos monolíticos das composições investigadas. Nela podemos observar a ausência de picos de cristalização durante o aquecimento. Isto significa que se o sistema cristalizar durante um tratamento térmico adequado, o mecanismo predominante não poderá ser do tipo volumétrico. Por outro lado, se o sistema apresentar uma tendência à cristalização, e neste caso seria do tipo superficial, as fases cristalinas formadas na superfície externa do corpo monolítico e na superfície de impurezas ou de poros seriam em quantidade muito pequena para ser detectada na amostra testada na forma de um monólito.

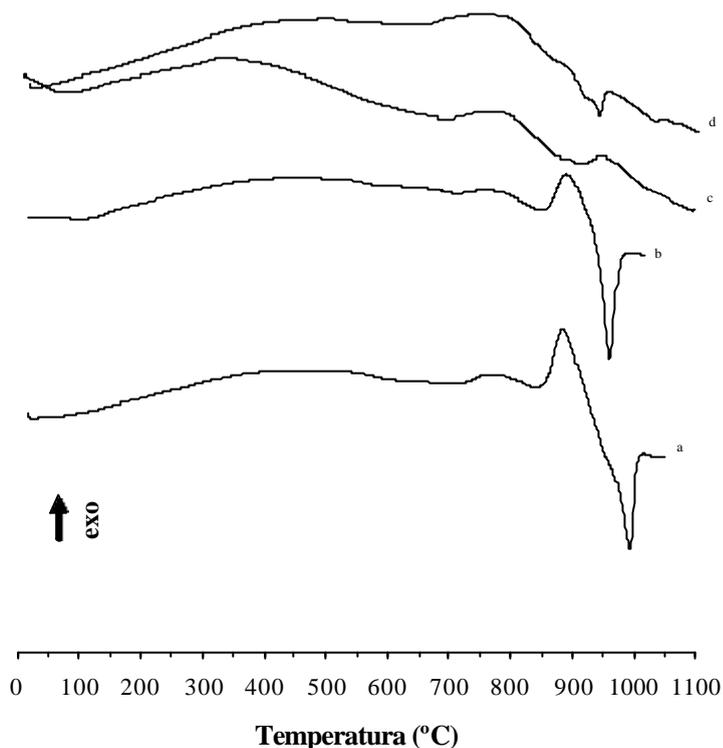


**FIGURA 20** - Termogramas dos vidros investigados na forma de monólitos:

(a) LZS1A; (b) LZS2A; (c) LZS4A; (d) LZS6A

Entretanto, a Figura 21 mostra que as composições (vidros) moídas, com diâmetro médio de partícula inferior a 5  $\mu\text{m}$ , apresentam pelo menos um pico de cristalização. Estes pós apresentam elevada área superficial específica e o processo de cristalização ocorrendo

superficialmente nas partículas, com a taxa de aquecimento utilizada, produz quantidades de fases cristalinas suficientes para serem detectadas por ATD. Assim, pode-se dizer que o mecanismo de cristalização predominante no Sistema LZSA é do tipo superficial.



**FIGURA 21** - Termogramas dos vidros investigados: (a) LZS1A; (b) LZS2A; (c) LZS4A; (d) LZS6A

Porém, há outras formas de se determinar o mecanismo de cristalização de um vidro. De acordo com Zanutto (1987) e James & Jones (1992), o mecanismo predominante no processo de cristalização pode ser avaliado por meio da relação  $T_g/T_m$ . A cristalização seria volumétrica para  $T_g/T_m$  inferior a 0,58 e superficial ou mista para  $T_g/T_m$  superior a este valor. Analisando os valores de  $T_g/T_m$  no Quadro 12, pode-se perceber que todos os vidros investigados devem cristalizar segundo o mecanismo de cristalização superficial e o vidro LZS4A apresentaria maior tendência à cristalização superficial do que os demais vidros investigados.

O mecanismo de cristalização, sendo do tipo superficial para o sistema vitrocerâmico investigado, tem importantes implicações neste estudo. Rabinovich (1982) sugeriu que os vidros devem possuir a tendência à cristalização superficial de leve à moderada, se a intenção é obter materiais vitrocerâmicos densos por sinterização de pós. Isto significa que, em relação aos valores relativamente baixos obtidos das relações  $T_g/T_m$  obtidas, a densificação seria aumentada à medida que esta relação aumentasse. O Quadro 12 mostra que a composição LZS4A apresentou valor da relação  $T_g/T_m$  superior às demais composições e, portanto, estaria mais susceptível à obtenção de um corpo mais densificado. Parece oportuno, portanto, avaliar o quanto o processo de cristalização estaria interferindo no processo de densificação dos vidros.

Analisando-se o Quadro 12, observa-se que a temperatura de cristalização de cada um dos vidros diminuiu com o aumento do percentual de substituição de  $ZrO_2$  por  $Al_2O_3$ . Entretanto, avaliando-se cuidadosamente os termogramas dos vidros investigados, apresentados na Figura 21, percebe-se que a cristalização iniciou, aproximadamente, a  $710^\circ C$  para os vidros LZS1A e LZS2A,  $700^\circ C$  para o vidro LZS4A e  $660^\circ C$  para o vidro LZS6A. Por outro lado, de acordo com os resultados de densidade relativa, a densificação foi praticamente interrompida por volta de  $700^\circ C$  para todas as composições, exceto para a composição LZS6A, cuja temperatura foi de cerca de  $660^\circ C$ . Isto significa que o início da cristalização deve ter sido a causa da redução da taxa de densificação, impedindo a obtenção de corpos mais densos, ou seja, os vidros investigados poderiam ter atingido valores de densidade relativa superiores, caso a cristalização não tivesse se sobreposto à densificação. Além disso, os vidros LZS4A e LZS6A atingiram valores de densidade relativa superiores aos demais vidros, por terem apresentado uma faixa maior de temperatura entre o início e o término da densificação, ou seja, cerca de  $100^\circ C$ .

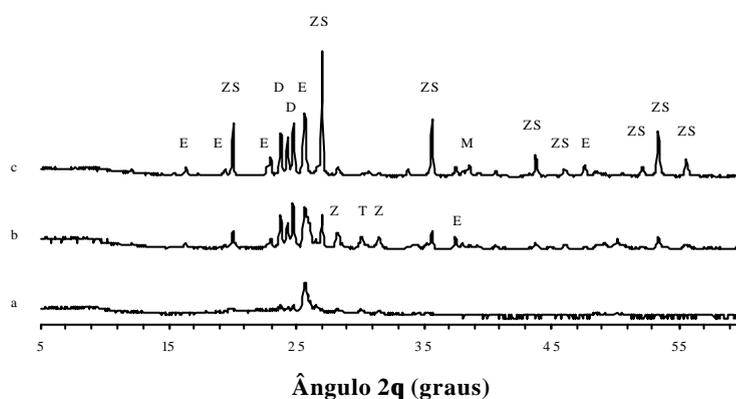
Com o início do processo de cristalização, passa a ser importante, neste momento, verificar o surgimento e o desenvolvimento das fases cristalinas durante o tratamento térmico.

#### **4.1.4 - Fases presentes após tratamento térmico**

O Sistema LZS, estudado por Oliveira (1997), apresentou, após cristalização, as fases cristalinas dissilicato de lítio ( $Li_2Si_2O_5$ ), silicato de zircônio ( $ZrSiO_4$ ), quartzo- $\alpha$  ( $SiO_2$ ) e

metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ). No presente trabalho, propôs-se modificar este sistema para obter a fase cristalina espodumênio- $\beta_{\text{ss}}$  (solução sólida de espodumênio- $\beta$ ), com o objetivo de se obter um material com baixo CET. Esta fase cristalina, também conhecida como keatita- $\beta_{\text{ss}}$ , possui fórmula geral  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4-10\text{SiO}_2$  e apresenta CET positivo e próximo de zero. Para ilustrar, a fase mineralógica espodumênio- $\beta$  ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ) possui CET igual a  $9 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (20 a  $1000^\circ\text{C}$ ) (HAIGH, 1997; STRNAD, 1986).

As Figuras 22 a 25 mostram, respectivamente, os difratogramas dos vidros LZS1A, LZS2A, LZS4A e LZS6A tratados termicamente por 10 min às temperaturas de 800, 850 e  $900^\circ\text{C}$ .

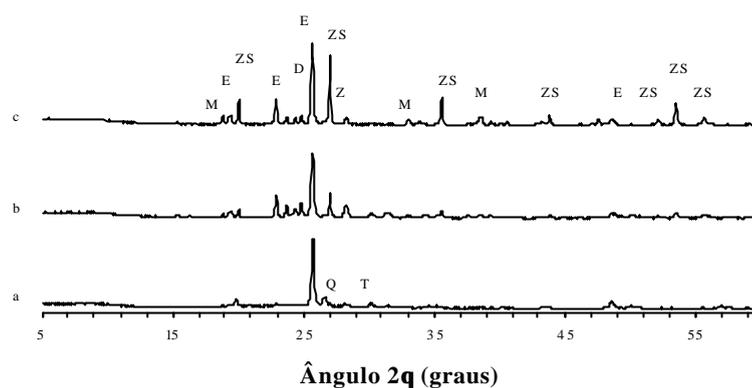


**FIGURA 22** - Difratogramas do vidro LZS1A tratado termicamente por 10 min:

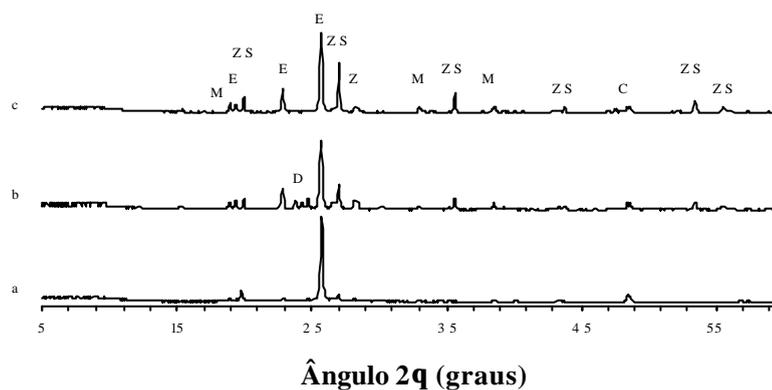
(a)  $800^\circ\text{C}$ ; (b)  $850^\circ\text{C}$ ; (c)  $900^\circ\text{C}$ . E: espodumênio- $\beta_{\text{ss}}$ , D:  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , M:  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,

T: tridimita, Z:  $\text{ZrO}_2$ , ZS:  $\text{ZrSiO}_4$

Nelas, pode-se verificar que as principais fases presentes nas composições investigadas de vidro foram espodumênio- $\beta_{\text{ss}}$  ( $\text{Li}_{0.6}\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{2.4}\text{O}_6$ , arquivo JCPDS nº 21-503, e  $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ , arquivo JCPDS nº 15-27),  $\text{ZrSiO}_4$  (arquivo JCPDS nº 6-266) e  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (arquivo JCPDS nº 24-651). Além disso, foram também identificadas, minoritariamente, as fases  $\text{ZrO}_2$  (arquivo JCPDS nº 13-307),  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  (arquivo JCPDS nº 29-828), quartzo - $\alpha$  (arquivo JCPDS nº 5-490), cristobalita (arquivo JCPDS nº 11-695) e tridimita (arquivos JCPDS nºs 14-260 e 18-1170). A presença das fases cristalinas quartzo- $\alpha$ , cristobalita, tridimita,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  e  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  é indesejável, porque elas possuem alto CET e as duas últimas possuem baixa durabilidade química.

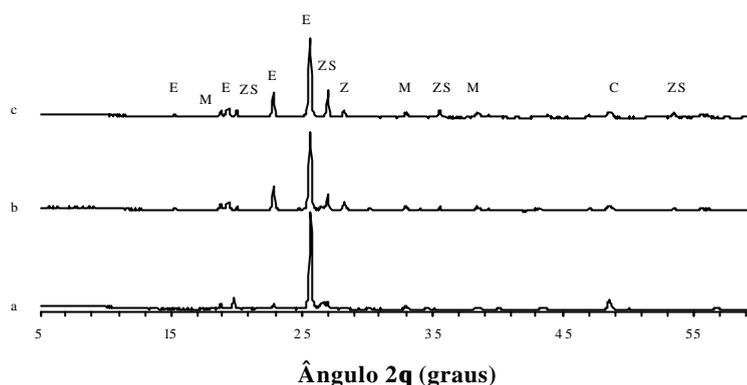


**FIGURA 23** - Difratomogramas do vidro LZS2A tratado termicamente por 10 min: (a) 800°C; (b) 850°C; (c) 900°C. E: espodumênio- $\beta_{ss}$ , D:  $L_2Si_2O_5$ , M:  $L_2SiO_3$ , Q: quartzo- $\alpha$ , T: tridimita, Z:  $ZrO_2$ , ZS:  $ZrSiO_4$



**FIGURA 24** - Difratomogramas do vidro LZS4A tratado termicamente por 10 min: (a) 800°C; (b) 850°C; (c) 900°C. E: espodumênio- $\beta_{ss}$ , D:  $L_2Si_2O_5$ , M:  $L_2SiO_3$ , C: cristobalita, Z:  $ZrO_2$ , ZS:  $ZrSiO_4$

Por outro lado, as fases cristalinas espodumênio- $\beta_{ss}$  e  $ZrSiO_4$  possuem baixo CET quando comparado com os esmaltes dos revestimentos cerâmicos ( $55-70 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), sendo importantes aos objetivos deste trabalho. A fase cristalina  $ZrO_2$  não possui valor baixo de CET,  $130 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (GERMAN, 1996), mas contribui para o aumento da resistência química e mecânica do material.



**Figura 25** - Difratomogramas do vidro LZS6A tratado termicamente por 10 min:

(a) 800°C; (b) 850°C; (c) 900°C. E: espodumênio- $\beta_{ss}$ , M:  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  
C: cristobalita, Z:  $\text{ZrO}_2$ , ZS:  $\text{ZrSiO}_4$

Observando-se as Figuras 22 a 25, pode-se visualizar a seguinte tendência: o aumento do percentual de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na composição do vidro precursor, em detrimento da redução do percentual de  $\text{ZrO}_2$ , fez progressivamente reduzir a participação da fase  $\text{ZrSiO}_4$  e aumentar a participação da fase espodumênio- $\beta_{ss}$ .

No caso do vidro LZS1A, a fase  $\text{ZrSiO}_4$  foi identificada a partir da temperatura de 850°C e a 900°C passou a ser a fase majoritária. Entretanto, para os demais vidros, a fase espodumênio- $\beta_{ss}$  foi a principal fase presente, detectada a partir de 700°C. A fase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  surgiu à temperatura de 800°C e a 850°C apresentou uma participação significativa entre as fases cristalinas presentes; a 900°C, porém, esta fase teve sua participação reduzida, não sendo mais detectada nos vidros LZS4A e LZS6A. Isto poderia ser explicado da seguinte forma: a fase espodumênio- $\beta_{ss}$  seria termodinamicamente mais estável que as demais nesta temperatura e requer, em sua composição estequiométrica, quatro a dez moléculas de  $\text{SiO}_2$ , que devem ser fornecidas pelo sistema para garantir sua formação. Por outro lado, a fase  $\text{ZrSiO}_4$  diminuiu sua concentração à medida que aumentou o percentual de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , devido à redução de  $\text{ZrO}_2$  na composição. Desta forma, uma quantidade menor de  $\text{SiO}_2$  estaria sendo consumida para a formação de  $\text{ZrSiO}_4$  e, portanto, uma quantidade maior de  $\text{SiO}_2$  estaria disponível no sistema para a formação do espodumênio- $\beta_{ss}$ , porém provavelmente em quantidade ainda insuficiente para a demanda existente. Como o percentual de  $\text{SiO}_2$  disponível no sistema seria insuficiente, na forma de quartzo- $\alpha$ , cristobalita

ou tridimita, como pode ser visto pelos difratogramas, o fornecimento deste para a formação da fase cristalina espodumênio- $\beta_{ss}$  poderia estar provocando a dissociação de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  em  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  da seguinte forma:

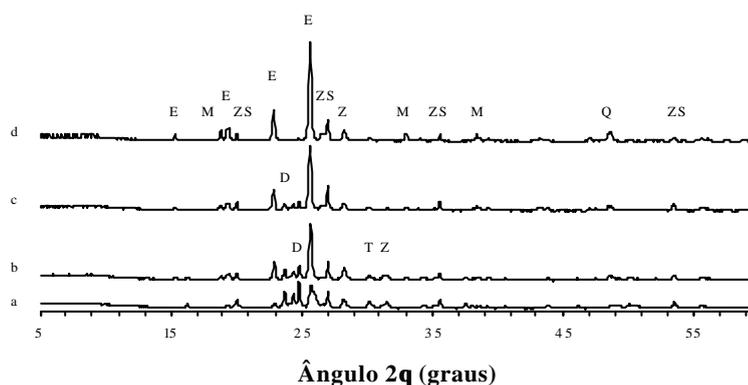


Por outro lado, a  $850^\circ\text{C}$ , pode-se observar um aumento significativo na altura do pico do  $\text{ZrO}_2$  e conseqüente redução relativa na altura do pico do  $\text{ZrSiO}_4$ , possivelmente resultado da seguinte dissociação:



Assim, com o aumento do percentual de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , os percentuais de  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  estariam diminuindo e o de  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  estaria aumentando na composição final das fases cristalinas presentes no material. O  $\text{SiO}_2$  formado, em quaisquer das formas cristalinas identificadas (quartzo- $\alpha$ , cristobalita ou tridimita), estaria sendo consumido para a formação da fase cristalina espodumênio- $\beta_{ss}$ .

O efeito da substituição de  $\text{ZrO}_2$  por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na composição dos vidros investigados pode ser visualizado melhor na Figura 26, que mostra os difratogramas das composições investigadas, tratadas termicamente a  $850^\circ\text{C}$  por 10 min.



**FIGURA 26** - Difratogramas das amostras tratadas termicamente a  $850^\circ\text{C}$  por 10 min:

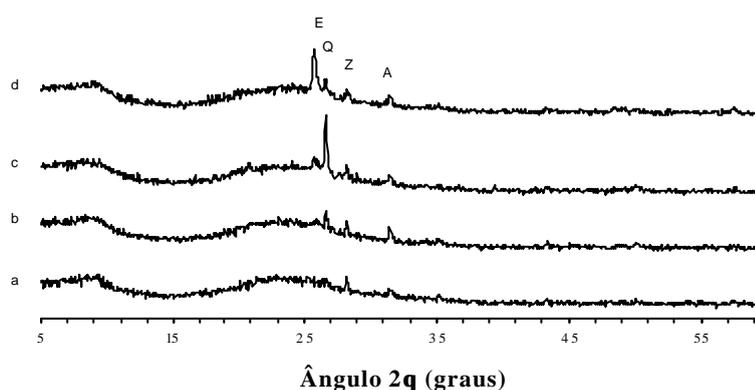
(a) LZS1A; (b) LZS2A; (c) LZS4A; (d) LZS6A. E: espodumênio- $\beta_{ss}$ , D:  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,

M:  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , Q: quartzo- $\alpha$ , T: tridimita, Z:  $\text{ZrO}_2$ , ZS:  $\text{ZrSiO}_4$

Na Figura 26, à medida que aumentou o percentual de substituição de  $ZrO_2$  por  $Al_2O_3$  na composição dos vidros investigados, aumentou o percentual das fases cristalinas  $Li_2SiO_3$  e espodumênio- $\beta_{ss}$ , diminuindo o percentual das fases  $ZrSiO_4$ ,  $Li_2Si_2O_5$ , quartzo- $\alpha$  e tridimita.

O principal evento, entretanto, ocorreu a  $700^\circ C$ , com o surgimento das fases cristalinas quartzo- $\alpha$  e espodumênio- $\beta_{ss}$ . A primeira apresentou uma participação acentuada nesta temperatura, que posteriormente foi sendo reduzida gradativamente. A fase cristalina espodumênio- $\beta_{ss}$  apresentou participação crescente na composição final das fases presentes no intervalo de temperatura avaliado.

Entretanto, o mais importante é que o surgimento destas fases a  $700^\circ C$  mostra que, de fato, a densificação foi praticamente interrompida nesta temperatura, motivo pelo qual as composições investigadas não alcançaram valores mais elevados de densidade relativa. O surgimento destas fases a  $700^\circ C$  interferiu significativamente na taxa de retração. Como foi demonstrada anteriormente, a cristalização neste sistema é do tipo superficial e como o vidro foi compactado a partir de um pó com baixo diâmetro médio de partícula (4 a 5  $\mu m$ ), ou seja, com alta área superficial específica, a elevada velocidade de cristalização impediu o progresso da densificação, como será demonstrado adiante por meio de um breve estudo da cinética de cristalização. O início do processo de cristalização a  $700^\circ C$  pode ser observado na Figura 27 para o vidro LZS1A, mas o mesmo comportamento foi observado para os demais vidros.



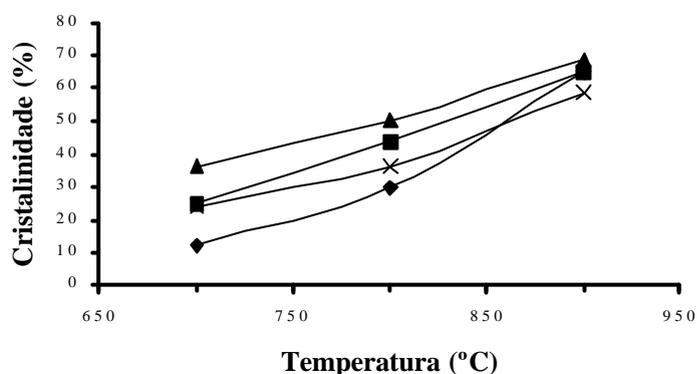
**FIGURA 27** - Difratogramas do vidro LZS1A tratado termicamente por 10 min:

(a) amorfo; (b)  $650^\circ C$ ; (c)  $700^\circ C$ ; (d)  $750^\circ C$ . E: espodumênio- $\beta_{ss}$ ,

Q: quartzo- $\alpha$ , Z:  $ZrO_2$ , A:  $Al_2O_3$

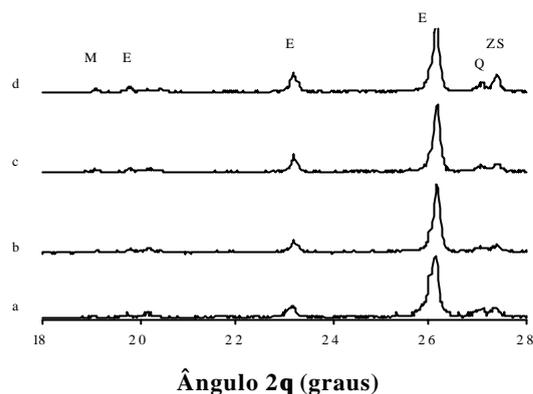
Na Figura 27, para o difratograma do vidro amorfo, a presença de  $ZrO_2$  deve ser associada à devitrificação e  $Al_2O_3$  deve ser considerado contaminação proveniente do cadinho comercial usado na fusão dos vidros.

A cristalinidade dos vidros investigados a várias temperaturas foi avaliada por meio do método de Ohlberg (ROESKY & VARNER, 1991) e é mostrada na Figura 28. Esta figura mostra que a cristalinidade dos vidros tratados termicamente por 10 min aumentou com o aumento da temperatura e com o aumento do percentual de substituição de  $ZrO_2$  por  $Al_2O_3$ , exceto para o vidro LZS6A que apresentou menor cristalinidade que os demais vidros a 900°C.



**FIGURA 28** - Cristalinidade dos vidros investigados em função da temperatura, tratados termicamente por 10 min.: ♦ LZS1A; LZS2A; LZS4A; x LZS6A

A cinética de cristalização foi avaliada para o vidro LZS4A na temperatura de 950°C e as isotermas são apresentadas na Figura 29. Avaliando a altura relativa dos picos das fases cristalinas espodumênio- $\beta_{ss}$  e  $ZrSiO_4$ , pode-se perceber que não houve uma variação significativa nos percentuais destas fases, à medida que variou o tempo de permanência da amostra à temperatura de 950°C; isto é, a cinética de cristalização é fortemente dependente da temperatura e quase invariável com relação ao tempo de tratamento térmico na composição analisada.

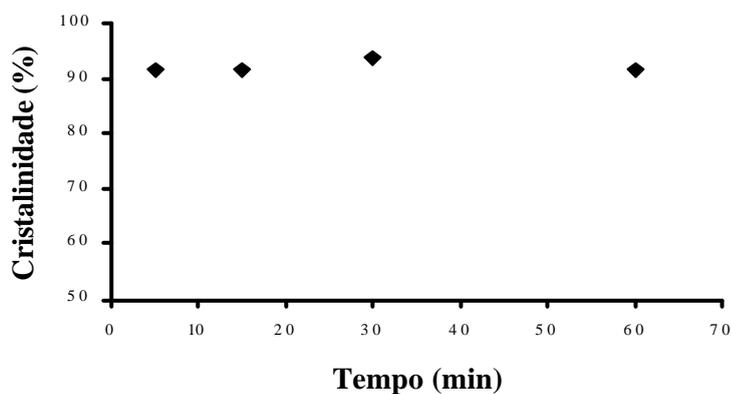


**FIGURA 29** - Difratogramas do vidro LZS4A tratado termicamente a 950°C:

(a)  $t = 0$  min; (b)  $t = 5$  min; (c)  $t = 15$  min; (d)  $t = 60$  min.

E: espodumênio- $\beta_{ss}$ , Q: quartzo- $\alpha$ , ZS:  $ZrSiO_4$ , M:  $Li_2SiO_3$

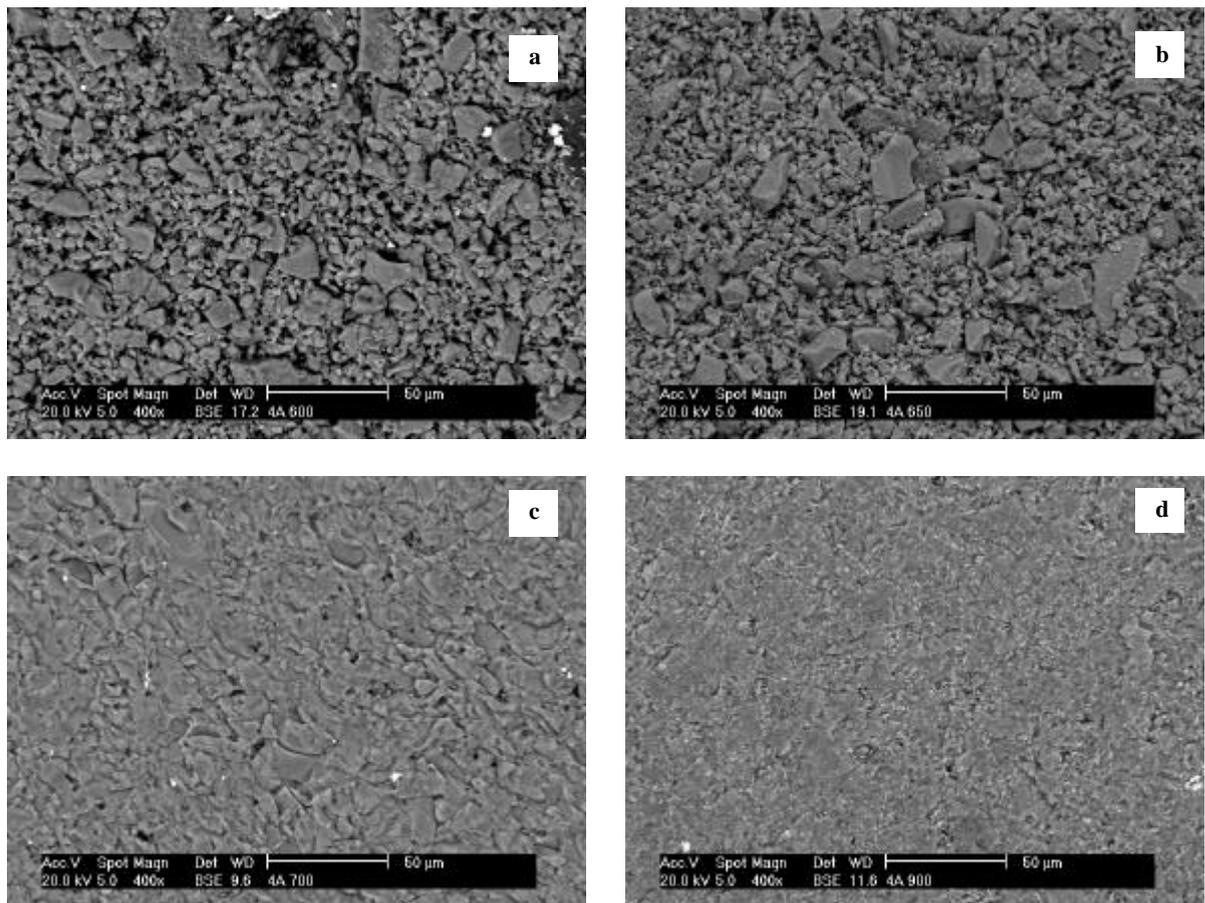
Isto decorre da elevada capacidade de cristalização apresentada por este sistema devido à elevada área superficial específica do pó utilizado. A Figura 30, que mostra a cristalinidade em função do tempo de tratamento térmico, por meio do método de Ohlberg (ROESKY & VARNER, 1991), confirma este fato.



**FIGURA 30** - Cristalinidade do vidro LZS4A tratado termicamente a 950°C

#### 4.1.5 - Microestrutura

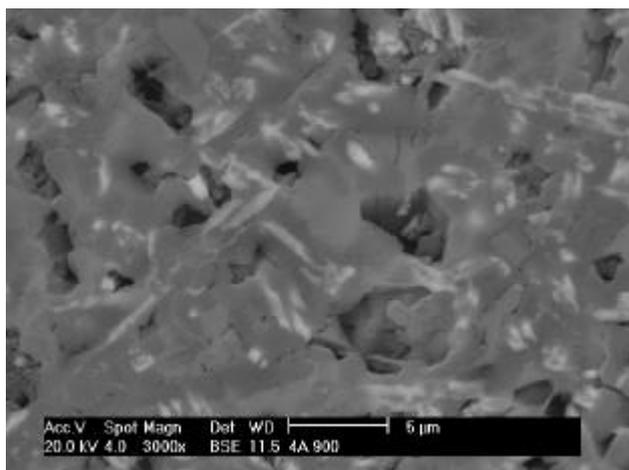
A Figura 31 mostra a evolução da microestrutura com o aumento da temperatura para a composição LZS4A e confirma os resultados mostrados no item 4.1.2 (Comportamento durante o processo de sinterização). Conforme foi discutido anteriormente, a composição LZS4A retraiu no intervalo de temperatura entre 600 e 700°C e a máxima taxa de densificação ocorreu a 660°C.



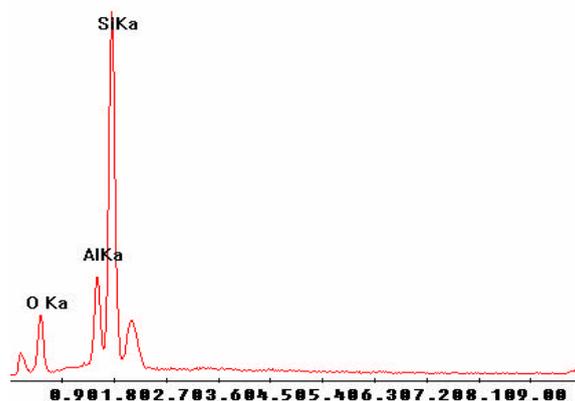
**FIGURA 31** - Micrografias obtidas por MEV (BSE) da composição LZS4A, tratada termicamente por 10 min a várias temperaturas: (a) 600°C; (b) 650°C; (c) 700°C; (d) 900°C (atacadas com HF a 2% por 25s)

As micrografias obtidas por MEV, por meio de detector BSE, isto é, elétrons retroalimentados, mostram que a 650°C as partículas de pó ainda mantêm sua identidade; entretanto, a

700°C as partículas formam um corpo único. A 900°C, Figura 31(d), a microestrutura ficou menos porosa e é possível perceber uma fase cristalina finamente distribuída por toda a estrutura. A Figura 32, micrografia da composição LZS4A obtida por MEV, por meio de detector BSE com aumento de 3000x, evidencia as fases cristalinas formadas (partículas de coloração clara) distribuídas ao longo de toda a microestrutura, cujo tamanho varia entre 1 a 3 µm.



**FIGURA 32** - Micrografia obtida por MEV (BSE) da composição LZS4A tratada termicamente a 900°C por 10 min (atacada com HF a 2% por 25s)

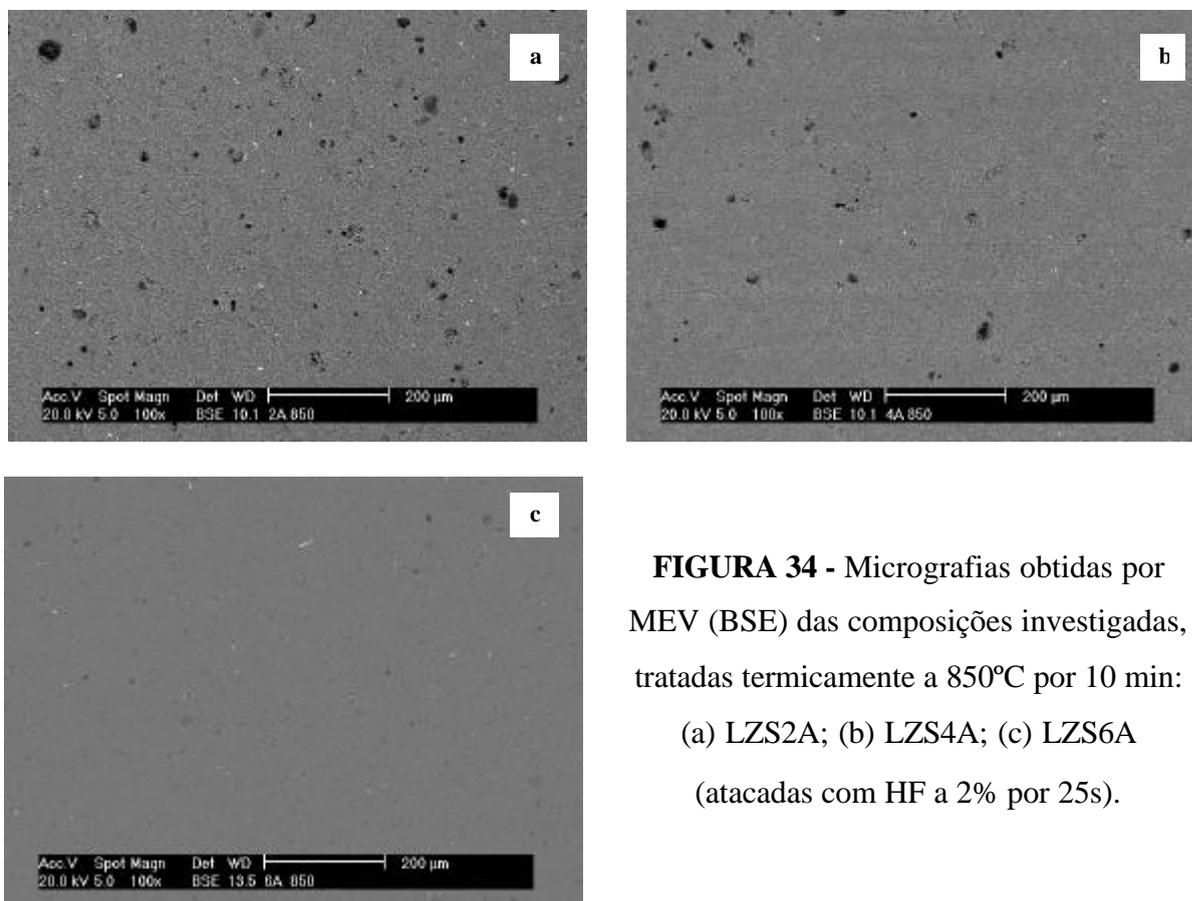


**FIGURA 33** - Composição química parcial realizada por EDS da fase cristalina identificada na Figura 32

A análise química pontual, por meio de microsonda EDS, isto é, de espectrometria por dispersão de elétrons, Figura 33, mostra que os elementos químicos presentes são silício, alumina e oxigênio. Entretanto, como o elemento químico lítio não pôde ser determinado por esta técnica, devido ao baixo número atômico, acredita-se que esta fase cristalina seja um aluminossilicato de lítio, o espodumênio-â, identificado nos difratogramas mostrados anteriormente.

A Figura 34 mostra a porosidade das composições investigadas, sinterizadas a 850°C por 10 min, mediante MEV com detector BSE. Pode-se observar nesta figura que a porosidade diminuiu, com os poros diminuindo em tamanho e número, devido ao aumento do percentual de

substituição  $ZrO_2$  por  $Al_2O_3$ . Este comportamento está de acordo com o comportamento da densidade relativa apresentado na Figura 17.



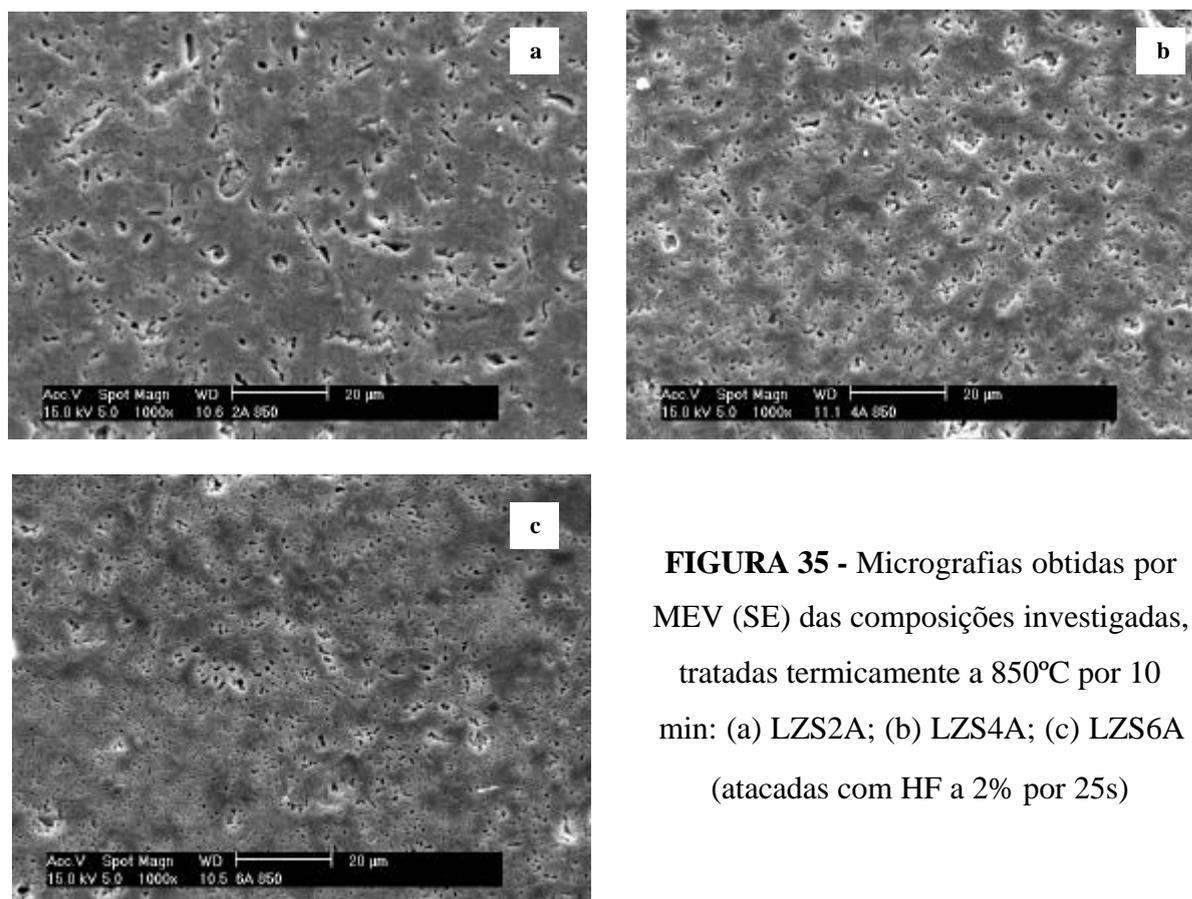
**FIGURA 34** - Micrografias obtidas por MEV (BSE) das composições investigadas, tratadas termicamente a 850°C por 10 min: (a) LZS2A; (b) LZS4A; (c) LZS6A (atacadas com HF a 2% por 25s).

A Figura 35, que apresenta micrografias obtidas por MEV (mediante detector SE, ou seja, elétrons espalhados) para as composições LZS2A, LZS4A e LZS6A, respectivamente, sinterizadas a 850°C por 10 min, confirma o comportamento mostrado na Figura 34. Uma ampliação destas microestruturas, representada pela composição LZS1A na Figura 36, mostra que há duas fases distintas na região compreendida entre os poros.

A região mais escura representa o vidro precursor, enquanto que a região mais clara representa as fases cristalinas formadas a partir deste.

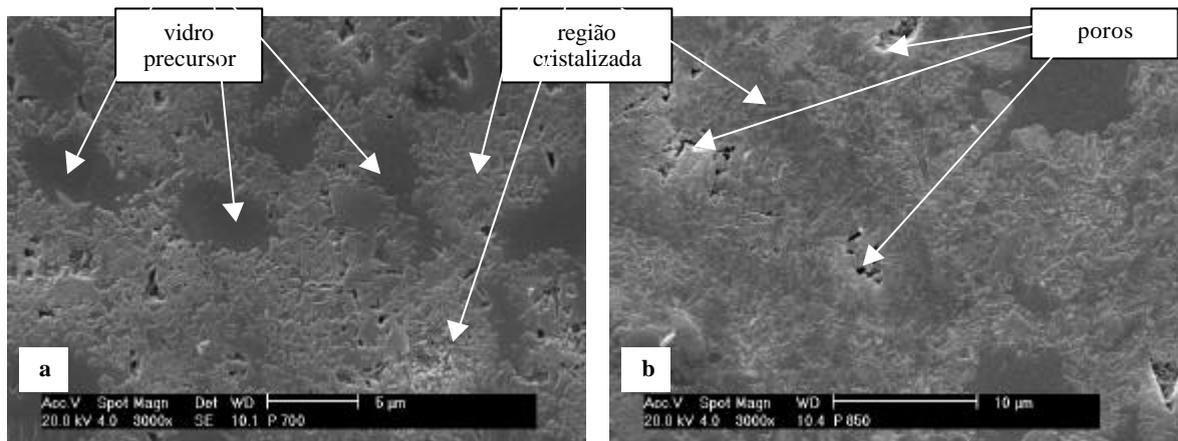
Conforme discutido no item 4.1.3 (Mecanismo de cristalização predominante no sistema investigado), o Sistema LZSA cristaliza superficialmente a partir de cerca de 700°C, motivo pelo

qual a taxa de densificação é fortemente reduzida, e isto está demonstrado na Figura 36. Pode-se observar nesta figura que as fases cristalinas surgem na superfície livre dos poros em direção ao núcleo do material. Ou seja, o material apresenta-se cristalizado no contorno dos poros e vítreo longe destes.



**FIGURA 35** - Micrografias obtidas por MEV (SE) das composições investigadas, tratadas termicamente a 850°C por 10 min: (a) LZS2A; (b) LZS4A; (c) LZS6A (atacadas com HF a 2% por 25s)

Apesar de a cristalização ocorrer quase que instantaneamente neste sistema, não houve condições termodinâmicas favoráveis para cristalização completa do material e, por esta razão, permaneceu fase vítrea residual, já que a cristalinidade permaneceu praticamente inalterada (em torno de 90%) para tempos de cristalização superiores a 5 min, conforme mostrado na Figura 30.



**FIGURA 36** - Micrografias obtidas por MEV (SE) da composição LZS1A (P), tratada termicamente por 10 min a: (a) 700°C; (b) 850°C (atacadas com HF a 2% por 25s)

#### 4.1.6 - Coeficientes de expansão térmica (CET) obtidos

Um dos aspectos importantes contidos nos objetivos deste trabalho é a obtenção de um material com relativamente baixo CET. Esperava-se obter fases cristalinas de baixo CET após tratamento térmico das composições investigadas, principalmente a fase cristalina espodumênio- $\beta_{ss}$  ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{-}10\text{SiO}_2$ ). Esta fase cristalina foi obtida, como demonstrado anteriormente, em diferentes composições, temperaturas e tempos de tratamento térmico e, agora, o CET de cada composição será mostrado e discutido.

O CET é uma propriedade do material relacionada à forma da curva energia de ligação versus distância interatômica média. No caso de materiais compósitos, o CET é função, dentre outros fatores, da natureza e percentual de cada fase presente no material. Neste trabalho, por tratar de materiais compósitos, o CET não será avaliado sob o ponto de vista das ligações interatômicas existentes, mas sim da microestrutura do material obtido. O Quadro 13 mostra os CET's dos vidros investigados em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Analisando-se o Quadro 13, pode-se perceber que, de forma geral, o CET diminuiu progressivamente à medida que aumentou o percentual de substituição de  $\text{ZrO}_2$  por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nos vidros e aumentou a temperatura de tratamento térmico. Isto é resultado da evolução do processo

de cristalização do material, que permitiu a formação de espodumênio- $\beta_{ss}$  como principal fase cristalina, reconhecidamente uma fase de baixo CET. O Quadro 13 mostra, entretanto, que ocorreu um aumento do CET a 800°C para os vidros LZS1A e LZS2A, seguido de uma forte redução a 850°C. Os difratogramas dos vidros LZS1A e LZS2A, Figuras 22 e 23, mostraram que a 800°C foi formada a fase cristalina  $LbSi_2O_5$ . Esta fase, que possui um valor elevado de CET,  $110 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (STRNAD, 1986), contribuiu para um aumento do CET do material.

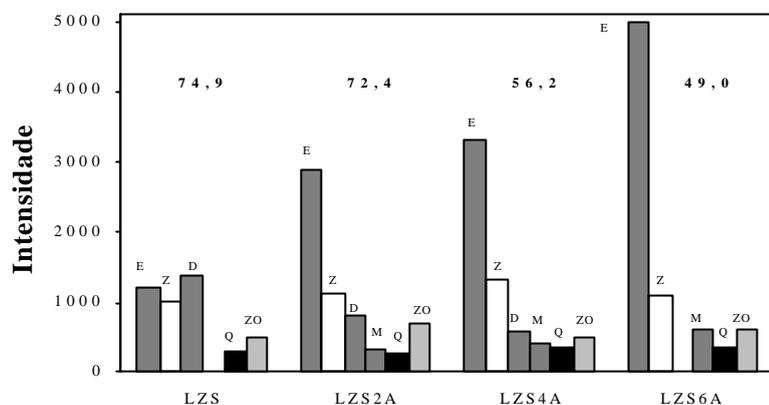
**QUADRO 13** - Coeficientes de expansão térmica das composições investigadas em função da temperatura de tratamento térmico

Temperatura (°C)	CET ( $\times 10^7 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) (25 a 325°C)			
	LZS1A	LZS2A	LZS4A	LZS6A
<b>Vidro (medido)</b>	79,8 ± 2,1	79,5 ± 3,3	-	80,5 ± 4,6
<b>Vidro (calculado *)</b>	70,5	68,4	71,3	74,4
<b>750</b>	76,8 ± 3,2	72,4 ± 4,5	62,5 ± 1,9	46,0 ± 2,0
<b>800</b>	97,1 ± 5,1	80,1 ± 0,5	60,0 ± 1,7	46,2 ± 0,8
<b>850</b>	74,9 ± 2,5	72,4 ± 3,7	56,2 ± 0,4	49,0 ± 0,3

\* Segundo Appen (NAVARRO, 1991)

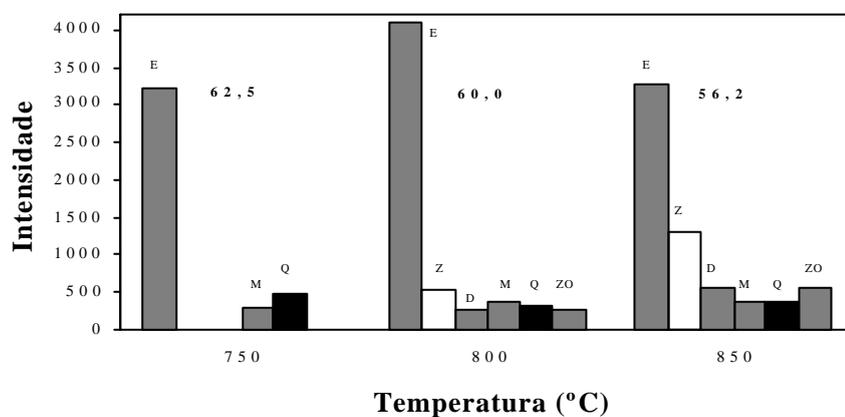
Entretanto, o aumento da concentração desta fase diminuiu progressivamente à medida que o percentual de substituição de  $ZrO_2$  por  $Al_2O_3$  aumentou. Além disso, as fases espodumênio- $\beta_{ss}$  e  $ZrSiO_4$ , fases de mais baixo CET, aumentaram sua concentração na microestrutura. Como resultado disto, o CET a 800°C diminuiu de  $97,1 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , para a composição LZS1A, para  $46,2 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , para a composição LZS6A. Porém, o mesmo efeito foi observado nas demais temperaturas. O efeito da variação composicional sobre a intensidade das fases cristalinas presentes nas composições investigadas, e que interferiu diretamente no CET, pode ser verificado na Figura 37.

O efeito da temperatura sobre a intensidade das fases cristalinas presentes na composição LZS4A sobre o CET pode ser verificado na Figura 38, porém o mesmo comportamento pôde ser observado para as demais composições.



**FIGURA 37** - Altura dos picos das principais fases cristalinas formadas das composições investigadas, tratadas termicamente a 850°C por 10 min.

E: espodumênio- $\beta_{ss}$ , D:  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , M:  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , Q: quartzo- $\alpha$ , Z:  $\text{ZrO}_2$ , ZS:  $\text{ZrSiO}_4$   
 Detalhe: valor do CET acima das barras ( $\times 10^7 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )



**FIGURA 38** - Altura dos picos das principais fases cristalinas formadas da composição LZS4A, tratada termicamente por 10 min.

E: espodumênio- $\beta_{ss}$ , D:  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , M:  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , Q: quartzo- $\alpha$ , Z:  $\text{ZrO}_2$ , ZS:  $\text{ZrSiO}_4$   
 Detalhe: valor do CET acima das barras ( $\times 10^7 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )

A Figura 38 mostra que houve um aumento acentuado da fase cristalina espodumênio- $\beta_{ss}$  entre 750 e 800°C, o surgimento da fase  $ZrSiO_4$  e a redução da fase quartzo- $\alpha$ , provocando a redução do CET do material. Acima de 800°C, por outro lado, observou-se o surgimento da fase  $Li_2Si_2O_5$  e uma redução no percentual relativo da fase cristalina espodumênio- $\beta_{ss}$  na microestrutura do material. Apesar disso, foi observada uma redução no CET do material, provavelmente provocada pelo forte aumento da participação na microestrutura final da fase cristalina  $ZrSiO_4$ , uma fase de relativamente baixo CET. Além disso, deve ter ocorrido uma redução significativa da percentagem relativa da fase vítrea residual, que possuía elevado CET ( $80 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ).

Com base nos dados apresentados, a composição LZS4A foi escolhida. Primeiramente por apresentar os valores de CET mais próximos dos vidrados atualmente utilizados em revestimentos cerâmicos e também por compatibilizar boa sinterabilidade e boa resistência química.

Como já foi citado no item 3.1.5, esta composição foi obtida em escala industrial, denominada a partir daqui de LZS4Ax, e foi utilizada na obtenção e investigação dos materiais compósitos.

## **4.2 - Investigação dos materiais compósitos**

Testes preliminares mostraram que o material vitrocerâmico LZS4Ax não podia ser utilizado, na forma como foi desenvolvido, como camada de proteção de revestimentos cerâmicos do tipo gres porcelânico esmaltado. Apesar da boa resistência mecânica apresentada pelos materiais vitrocerâmicos pertencentes à família LZS, a resistência ao risco de um revestimento cerâmico do tipo gres porcelânico esmaltado, protegida por uma camada aplicada sobre a superfície vidrada deste revestimento, de uma composição de um vitrocerâmico do Sistema LZSA, alcançou valores entre 4 e 5 na escala Mohs. Estes valores, como já foram descritos anteriormente, eram baixos para os objetivos deste trabalho. Assim, uma alternativa interessante poderia ser a obtenção de um material compósito, a partir do material vitrocerâmico LZS4Ax, com propriedades mecânicas elevadas.

A seguir, os resultados referentes ao estudo dos materiais compósitos investigados, apresentados no Quadro 10, serão apresentados e discutidos. Esta seção será dividida em avaliação do comportamento térmico, da microestrutura, da resistência química e do comportamento mecânico.

#### 4.2.1 - Avaliação do comportamento térmico

Os parâmetros térmicos  $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_m$  dos materiais compósitos investigados foram estimados por meio de ATD, cujos valores são mostrados no Quadro 14.

O Quadro 14 mostra que os valores de  $T_g$  obtidos, mesmo que por ATD, foram alterados significativamente por motivo da adição de diferentes percentuais de  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  e  $ZrSiO_4$ . Isto significa que a adição destas substâncias deve ter interferido na viscosidade do vidro LZS4Ax.

**QUADRO 14** - Propriedades térmicas dos materiais compósitos investigados

Propriedade térmica	Temperatura (°C)						
	P	P10A	P20A	P10B	P20B	P10C	P20C
Temperatura de Transição Vítreia ( $T_g$ ) <sup>(1)</sup>	460	550	620	550	550	550	560
Temperatura de Cristalização 1 ( $T_{c1}$ )	769	794	815	765	756	774	771
Temperatura de Cristalização 2 ( $T_{c2}$ )	-	-	-	860	865	-	-
Temperatura de Fusão ( $T_m$ )	931	923	<sup>(2)</sup>	891	919	935	931
$T_c - T_g$	309	244	195	215	206	224	211
$T_g/T_m$	0,61	0,69	-	0,71	0,69	0,68	0,69

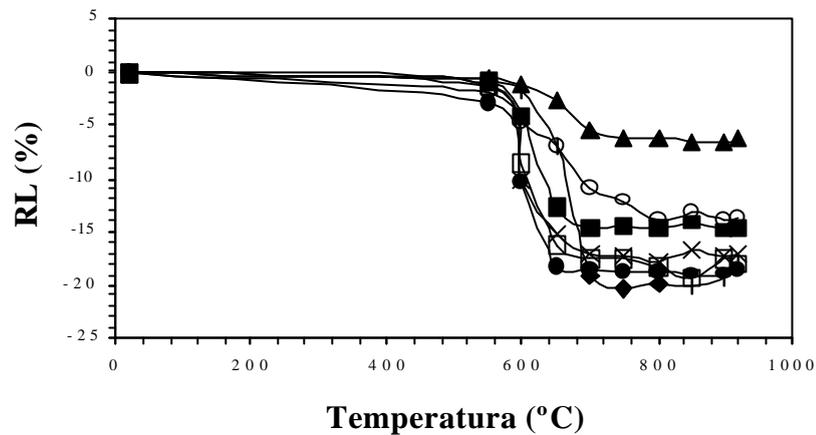
<sup>(1)</sup> Determinado por ATD

<sup>(2)</sup> Indeterminado

Alterações nas temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) e de fusão ( $T_m$ ) também foram observadas. A obtenção de materiais vitrocerâmicos a partir do pó em um único ciclo de tratamento térmico, como foi visto, necessita que o intervalo de temperatura entre  $T_g$  e  $T_c$  seja suficientemente grande para que os fenômenos de densificação e de cristalização não se sobreponham. A investigação dos vidros realizada na seção 4.1 mostrou que o intervalo de temperatura de cerca de  $100^\circ\text{C}$  não foi suficiente, neste sistema vitrocerâmico, para que a sinterização fosse completada antes do início da cristalização. A adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aumentou  $T_c$ , enquanto que  $\text{SiO}_2$  a reduziu e  $\text{ZrSiO}_4$  manteve praticamente inalterado este parâmetro. Entretanto, o intervalo compreendido entre  $T_g$  e  $T_c$  foi reduzido para todas as composições investigadas contendo partículas de reforço. Isto implica em se ter uma faixa mais estreita para ocorrer o processo de sinterização, antes que o processo de cristalização o interrompa. Neste caso, haveria grande possibilidade que a partícula de reforço provocasse a elevação da porosidade no material e esta possibilidade seria tanto maior quanto maior fosse o percentual de adição destas partículas. De acordo com o Quadro 14, este efeito seria mais pronunciado para as composições com adição de  $\text{SiO}_2$  e as composições com adição de  $\text{ZrSiO}_4$  afetariam em menor grau a sinterabilidade do material compósito em relação ao vidro LZS4Ax. Com relação a  $T_m$ , as adições de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  reduziram este parâmetro, enquanto que o  $\text{ZrSiO}_4$  não o alterou. Como resultado disto, observa-se no Quadro 14 que a relação  $T_g/T_m$  aumentou com a adição de um pó de composição diferente ao do vidro, significando que o mecanismo de cristalização poderia ser mais pronunciadamente do tipo superficial. Isto seria esperado, já que a presença de contaminantes favorece a separação de fase em sistemas vitrocerâmicos que apresentam cristalização superficial. Além disso, o zircônio é considerado um agente nucleante neste sistema (STRNAD, 1986).

A Figura 39 mostra o comportamento dos materiais compósitos investigados durante a sinterização, por meio de medidas de retração linear (RL).

Do gráfico da Figura 39 pode-se observar que a densificação iniciou por volta de  $550^\circ\text{C}$  e foi concluída entre  $700$  e  $750^\circ\text{C}$ , aproximadamente. Isto é, a densificação ocorreu em um intervalo de temperatura por volta de  $180^\circ\text{C}$ , maior, portanto, que para os vidros do Sistema LZSA investigados. A RL, como seria de se esperar, foi reduzida devido à refratariedade das partículas de reforço adicionadas.



**FIGURA 39** - Retração linear dos materiais compósitos investigados:

( ) P; ( ) P10A; ( ) P20A; (x) P10B; ( ) P20B; ( ) P10C; ( ) P20C

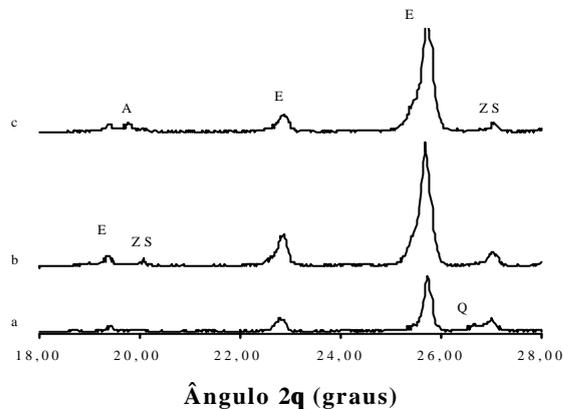
O Quadro 15 mostra o CET dos materiais compósitos investigados. Pode-se perceber que a adição dos materiais utilizados como partícula de reforço reduziu o CET do vidro P (LZS4Ax), resultado das fases cristalinas formadas e que serão analisadas mais adiante. Entretanto, o material compósito P20C apresentou valores de CET mais próximos aos da composição P.

**QUADRO 15** - Coeficientes de expansão térmica dos materiais compósitos investigados

Temperatura (°C)	CET ( $\times 10^7 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) (25 a 325°C)						
	P	P10A	P20A	P10B	P20B	P10C	P20C
<b>700</b>	52,8 ± 3,1	31,1 ± 1,7	44,1 ± 2,9	32,3 ± 2,0	40,8 ± 0,6	40,2 ± 0,1	41,4 ± 2,0
<b>800</b>	51,6 ± 0,8	39,1 ± 2,5	36,4 ± 1,2	45,9 ± 1,1	42,6 ± 1,9	41,4 ± 2,8	46,9 ± 0,6
<b>900</b>	51,4 ± 2,2	42,6 ± 0,5	37,7 ± 0,9	41,9 ± 2,4	37,7 ± 2,3	37,7 ± 3,0	49,8 ± 0,4

#### 4.2.2 - Investigação da estrutura e microestrutura

A Figura 40 apresenta os difratogramas do vidro LZS4Ax (P) e dos materiais compósitos P10A e P20A tratados termicamente a 850°C por 10 min. As principais fases formadas no sistema LZS4A são espodumênio- $\beta_{ss}$ , quartzo- $\alpha$  e  $ZrSiO_4$ . A Figura 40 mostra que, comparando-se a altura relativa dos picos, a adição de  $Al_2O_3$  como partícula de reforço ao vidro LZS4Ax provocou a redução nos percentuais de quartzo- $\alpha$  e  $ZrSiO_4$  e um aumento no percentual de espodumênio- $\beta_{ss}$ . Por outro lado, não foi detectado pico de  $Al_2O_3$  no material compósito P10A. Parece que a adição de 10% em massa de  $Al_2O_3$  teria, possivelmente, provocado o consumo de  $SiO_2$  para a formação de espodumênio- $\beta_{ss}$ . É importante ressaltar que a relação mássica  $Al_2O_3/Li_2O$  é baixa na composição LZS4Ax, isto é, a quantidade de  $Li_2O$  é elevada para a quantidade de  $Al_2O_3$  existente. Por outro lado, a adição subsequente de  $Al_2O_3$  não provocaria mais qualquer alteração significativa, a não ser o aparecimento de um pequeno pico referente a esta fase e a uma redução da altura do pico relativo à fase cristalina  $ZrSiO_4$ . Estas mudanças estruturais explicariam as mudanças ocorridas no CET, mostradas no Quadro 15.



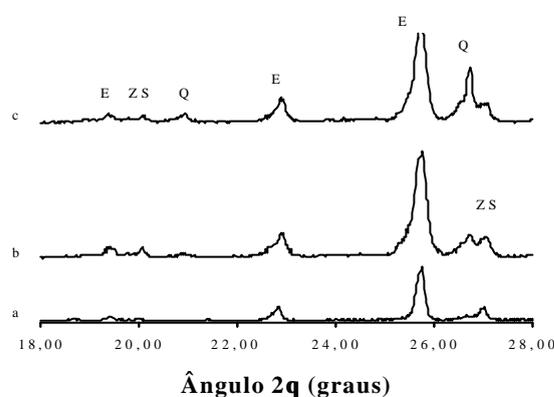
**FIGURA 40** - Difratogramas das amostras tratadas termicamente a 850°C por 10 min:

(a) P; (b) P10A; (c) P20A. A:  $Al_2O_3$ , E: espodumênio- $\beta_{ss}$ , Q: quartzo- $\alpha$ , ZS:  $ZrSiO_4$

A Figura 41 mostra os difratogramas das composições P, P10B e P20B. Nela, pode-se observar que a adição de 10% em massa de quartzo à composição LZS4Ax provocou um aumento da altura relativa dos picos das fases cristalinas espodumênio- $\beta_{ss}$  e quartzo- $\alpha$ . É

possível que houvesse ainda  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Li}_2\text{O}$  dissolvidos na fase vítrea residual, de tal forma que a adição de quartzo permitiu a formação da fase cristalina espodumênio- $\beta_{\text{ss}}$ . Como consequência disto, ocorreu uma redução importante do CET. Entretanto, o subsequente aumento de quartzo à composição LZS4Ax não alterou, aparentemente, a quantidade da fase cristalina espodumênio- $\beta_{\text{ss}}$ , mas aumentou a quantidade da fase cristalina quartzo- $\alpha$  e reduziu a quantidade da fase  $\text{ZrSiO}_4$ .

As Figuras 40 e 41 mostram que, de fato, havendo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  e  $\text{SiO}_2$  disponível no sistema e em quantidade estequiométrica, haverá uma forte tendência à formação da fase cristalina espodumênio- $\beta_{\text{ss}}$ .

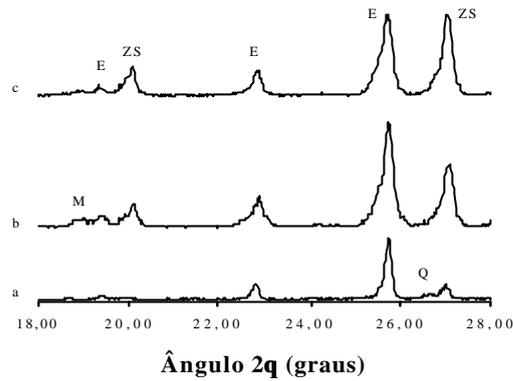


**FIGURA 41** - Difratomogramas das amostras tratadas termicamente a  $850^\circ\text{C}$  por 10 min:

(a) P; (b) P10B; (c) P20B. E: espodumênio- $\beta_{\text{ss}}$ , Q: quartzo- $\alpha$ , ZS:  $\text{ZrSiO}_4$

A Figura 42, por sua vez, mostra que a adição de  $\text{ZrSiO}_4$  à composição LZS4Ax, em percentuais mássicos de 10 e 20%, observando-se a altura relativa dos picos existentes, provocou algumas modificações importantes nas quantidades das fases cristalinas presentes.

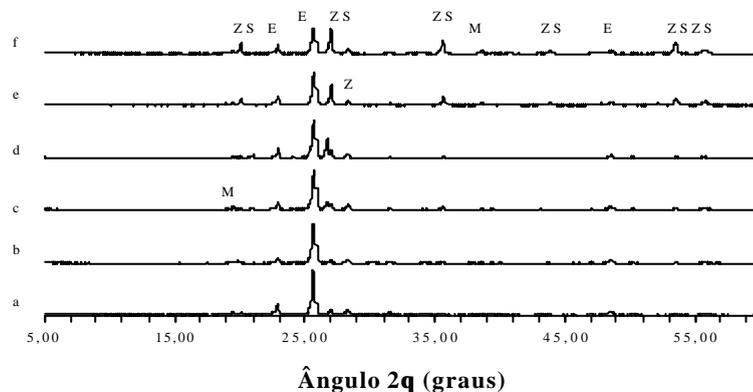
A adição de 10% de  $\text{ZrSiO}_4$  provocou um aumento na quantidade formada da fase cristalina espodumênio- $\beta_{\text{ss}}$  e uma redução da fase quartzo- $\alpha$ . Isto permitiu uma forte redução do CET do material obtido. Por outro lado, com a adição de 20% de  $\text{ZrSiO}_4$ , o Quadro 15 mostra que ocorreu um aumento do CET. Isto poderia ser explicado da seguinte forma: a Figura 42 mostra que a altura relativa do pico da fase cristalina espodumênio- $\beta_{\text{ss}}$  foi reduzida, enquanto que a da fase  $\text{ZrSiO}_4$  aumentou, isto é, relativamente, foi reduzido o percentual da fase de mais baixo CET e aumentado a de CET mais elevado, elevando o CET do composto final.



**FIGURA 42** - Difratomogramas das amostras tratadas termicamente a 850°C por 10 min:

(a) P; (b) P10C; (c) P20C. E: espodumênio- $\beta_{ss}$ , M:  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , Q: quartzo- $\alpha$ , ZS:  $\text{ZrSiO}_4$

A Figura 43 mostra os difratogramas dos materiais compósitos investigados tratados termicamente a 850°C por 10 min, onde se pode visualizar melhor o que foi exposto. A adição de partículas de reforço à matriz vitrocerâmica provocou significativas alterações estruturais, detectadas não somente por difração de raios X, mas também por microscopia eletrônica de varredura.

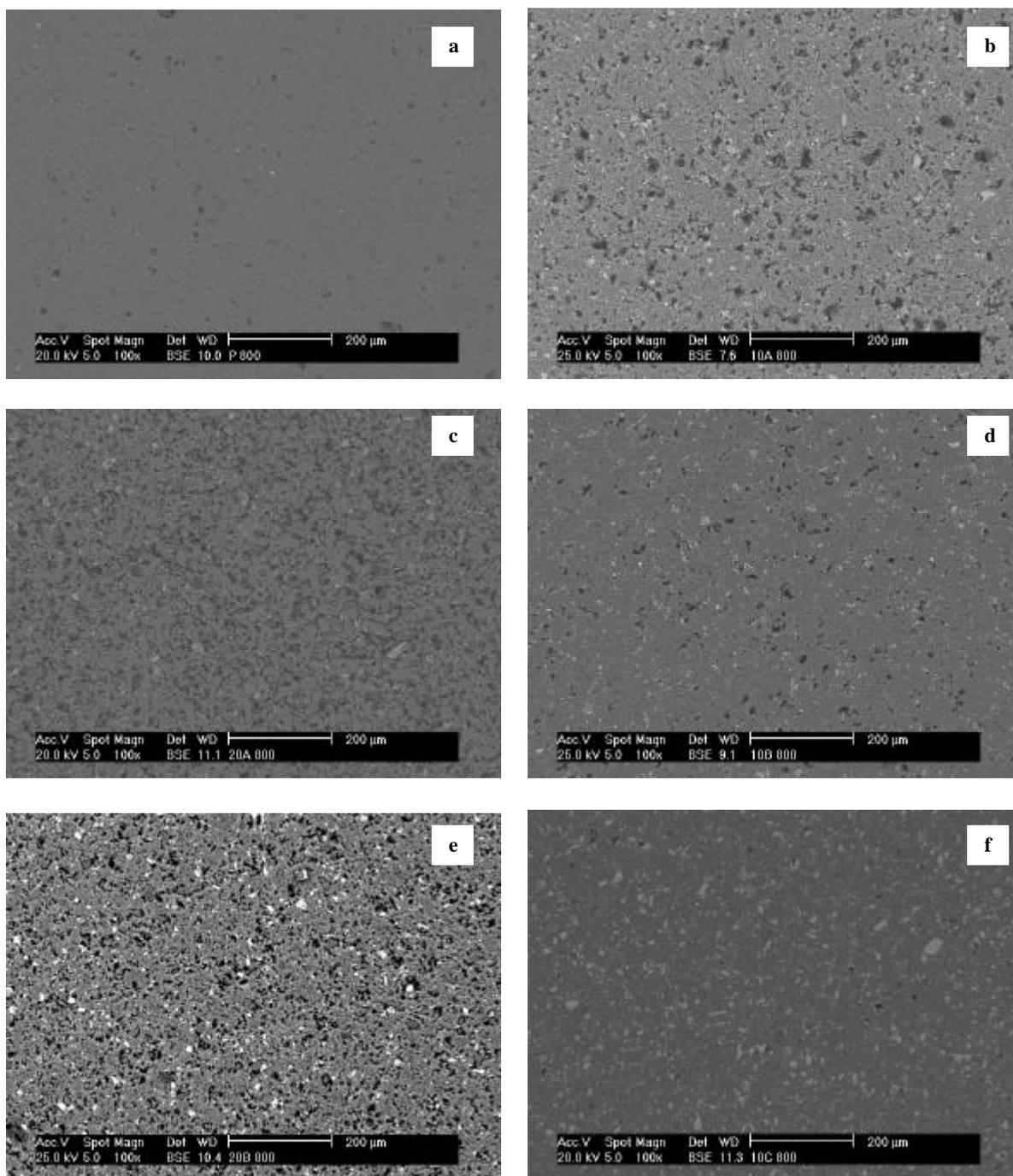


**FIGURA 43** - Difratomogramas das amostras tratadas termicamente a 850°C por 10 min:

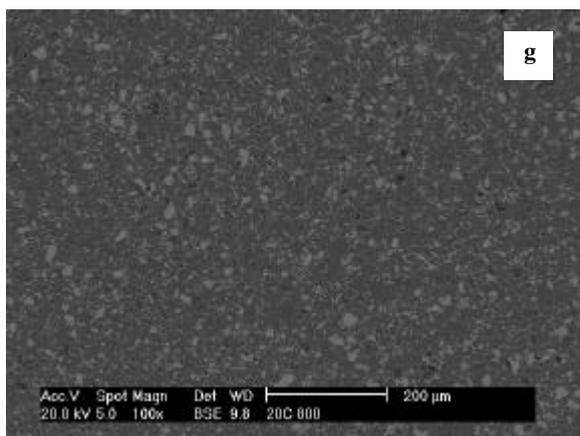
(a) P10A; (b) P20A; (c) P10B; (d) P20B; (e) P10C; (f) P20C. E: espodumênio- $\beta_{ss}$ ,

M:  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , ZS:  $\text{ZrSiO}_4$ , Z:  $\text{ZrO}_2$

A Figura 44 mostra a microestrutura das composições investigadas, tratadas a 800°C por 10 min.



**FIGURA 44** - Micrografias obtidas por MEV (BSE) das composições investigadas, tratadas termicamente a 800°C por 10 min: (a) P; (b) P10A; (c) P20A; (d) P10B; (e) P20B; (f) P10C; (g) P20C (atacadas com HF a 2% por 25s)

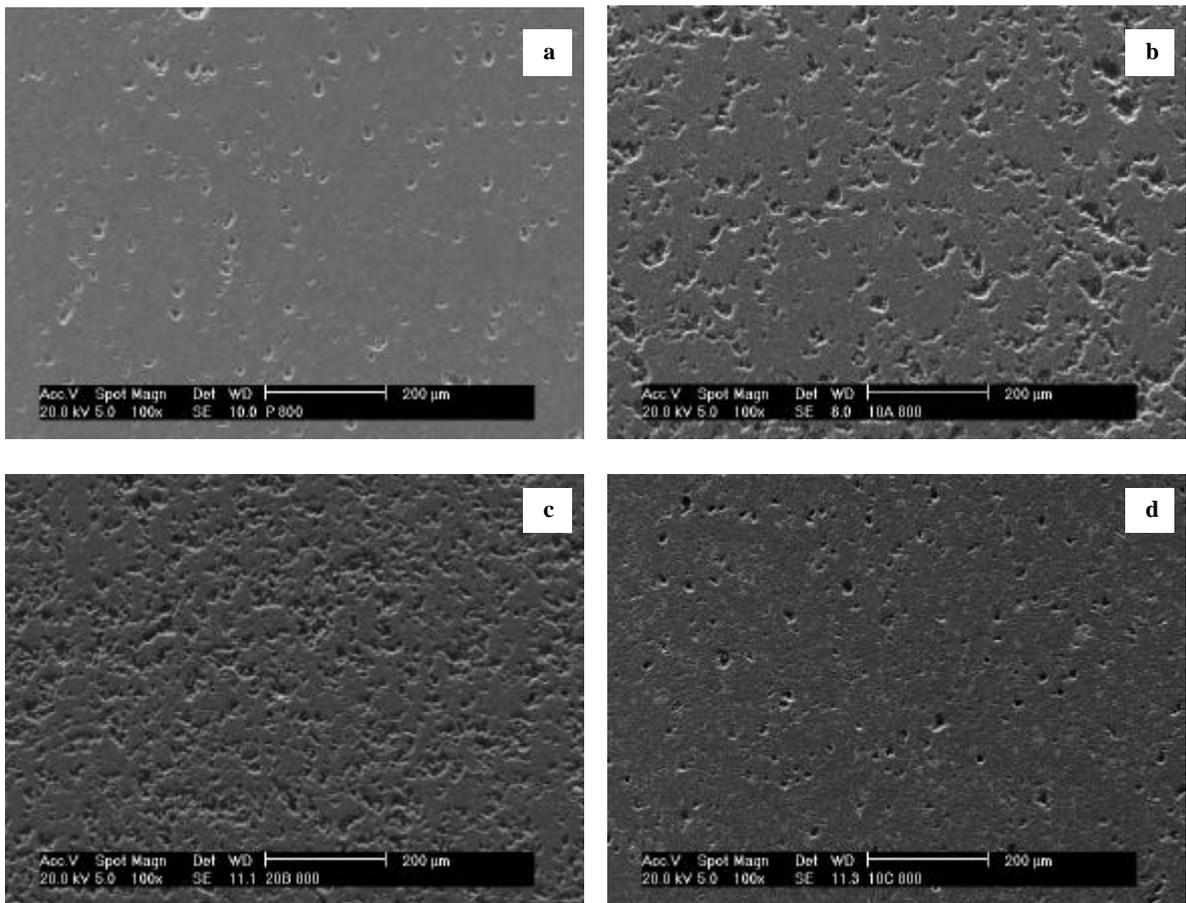


**FIGURA 44** - Micrografias obtidas por MEV (BSE) das composições investigadas, tratadas termicamente a 800°C por 10 min: (a) P; (b) P10A; (c) P20A; (d) P10B; (e) P20B; (f) P10C; (g) P20C (atacadas com HF a 2% por 25s) (Continuação)

Nas micrografias apresentadas, os pontos mais claros representam as partículas de reforço, enquanto que os pontos mais escuros representam os poros. Pode-se perceber que a adição da partícula de reforço aumentou a porosidade do material compósito em relação à composição P. Além disso, o aumento no percentual de partícula de reforço aumentou a porosidade. As micrografias da Figura 44 mostram, também, que a composição contendo 10% em massa de  $ZrSiO_4$ , P10C, apresenta porosidade, apesar de superior, mais próxima à composição P (vitrocerâmico puro). Entretanto, as adições de  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  aumentaram muito a porosidade do material compósito obtido, conforme pode ser visto na Figura 45 para as composições P10A e P20B, devido à menor sinterabilidade em comparação com as composições P e P10C.

Parece que estas partículas não apresentaram boa interação com a matriz vitrocerâmica, isto é, não houve boa molhabilidade das partículas de reforço pela matriz. Este aumento acentuado na porosidade do material compósito obtido com a adição de partículas de  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  torna o material obtido mais suscetível à intrusão de sujeira, podendo levar ao manchamento, que seria indesejável aos objetivos deste trabalho.

A influência da adição das partículas de reforço investigadas na microestrutura do material é coerente com as medidas de retração linear realizadas, Figura 39, e de absorção d'água obtidas, Quadro 16. O Quadro 16 apresenta os resultados de absorção d'água (AA%) das composições investigadas a várias temperaturas.



**FIGURA 45** - Micrografias obtidas por MEV (SE) das composições investigadas, tratadas termicamente a 800°C por 10 min: (a) P; (b) P10A; (c) P20B; (d) P10C (atacadas com HF a 2% por 25s)

Analisando-se o Quadro 16 pode-se constatar a seguinte tendência na absorção d'água:

$$P < P10C < P20C < P10B < P20B < P10A < P20A$$

A absorção d'água é uma medida da quantidade de água que um corpo cerâmico pode absorver através de seus poros intercomunicáveis. Apesar de não ser uma medida direta da porosidade total, um material possuindo elevado valor desta propriedade geralmente, senão invariavelmente, possui elevada porosidade total e isto pôde ser observado, relacionando-se as micrografias da Figura 45 e os valores contidos no Quadro 16.

**QUADRO 16 - Absorção d'água a várias temperaturas das composições investigadas (%)**

Composições investigadas	Absorção d'água (% em massa)				
	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C
<b>P</b>	0,14 ± 0,1	0,06 ± 0,0	0,12 ± 0,0	0,10 ± 0,0	0,07 ± 0,0
<b>P10A</b>	-	6,73 ± 0,5	7,01 ± 0,6	6,27 ± 0,2	5,29 ± 0,3
<b>P20A</b>	-	19,9 ± 0,8	21,2 ± 1,3	19,72 ± 0,9	20,7 ± 1,5
<b>P10B</b>	4,0 ± 0,0	2,26 ± 0,1	0,80 ± 0,0	0,50 ± 0,1	0,33 ± 0,2
<b>P20B</b>	14,53 ± 0,4	11,85 ± 0,3	10,22 ± 0,3	9,94 ± 0,4	7,59 ± 0,1
<b>P10C</b>	0,10 ± 0,0	0,12 ± 0,0	0,13 ± 0,0	0,09 ± 0,0	0,09 ± 0,0
<b>P20C</b>	0,80 ± 0,0	0,11 ± 0,0	0,13 ± 0,1	0,09 ± 0,0	0,06 ± 0,0

#### 4.2.3 - Investigação da resistência química

O Quadro 17 apresenta os resultados de resistência química das composições investigadas a várias temperaturas. Nele, pode-se observar que tanto o vidro base (P) quanto os materiais compósitos apresentam maior resistência ao ataque básico do que ao ataque ácido.

Este comportamento é resultado da natureza química das fases formadas, sobretudo devido à presença de lítio na composição do vidro residual, que é facilmente dissolvido em solução ácida. Oliveira (1997) obteve valores de perda de peso a 850°C para a composição V-785 de 0,01 e 0,10%, respectivamente para solução ácida e solução básica, enquanto que a composição P, de composição comparável ao vidro V-785, apresentou os valores de 0,0 e 0,1%, respectivamente. As composições P, P10B, P10C e P20C apresentaram a maior resistência química dentre as composições investigadas, possivelmente por possuírem uma microestrutura menos porosa, conforme mostrado na Figura 45. Os resultados obtidos de absorção d'água, cujo comportamento também depende da microestrutura, confirmam a tendência apresentada pela

resistência química. A resistência química é uma importante característica do material sinterizado obtido, mas não decisivo em relação aos objetivos deste trabalho.

**QUADRO 17 - Resistência química a várias temperaturas das composições investigadas**

Composição	Perda de peso (%)					
	700°C		800°C		850°C	
	Ácido	Base	Ácido	Base	Ácido	Base
<b>P</b>	0,005	0,000	0,005	0,000	0,000	0,010
<b>P10A</b>	0,395	0,000	0,692	0,103	0,670	0,081
<b>P20A</b>	1,080	0,000	2,342	0,000	3,001	0,000
<b>P10B</b>	0,112	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>P20B</b>	0,260	0,010	0,837	0,698	0,434	0,365
<b>P10C</b>	0,005	0,000	0,024	0,000	0,010	0,080
<b>P20C</b>	0,122	0,010	0,560	0,279	0,121	0,212

#### 4.2.4 - Investigação do comportamento mecânico

Materiais vitrocerâmicos são essencialmente frágeis à temperatura ambiente, não apresentam ductilidade ou plasticidade e comportam-se como substâncias elásticas até a deformação, que leva ao rompimento do material (STRNAD, 1986). Várias propriedades mecânicas de interesse podem ser avaliadas em um material vitrocerâmico quando este é submetido à aplicação de uma carga e a medida da resposta a este efeito é realizada. Da relação obtida entre a deformação do material à carga aplicada, podem-se obter propriedades de interesse, tais como módulo de elasticidade, módulo de resistência à flexão, dureza e resistência à abrasão profunda. Estas propriedades são características importantes para avaliar a aplicabilidade destes materiais.

Para Strnad (1986), os materiais vitrocerâmicos podem ser considerados compósitos frágeis constituídos por uma ou mais fases cristalinas e uma fase vítrea, cujas propriedades mecânicas são fortemente influenciadas por:

- (a) tamanho de partícula e fração volumétrica da fase cristalina;
- (b) resistência da ligação interfacial;
- (c) diferenças no módulo elástico;
- (d) diferenças na expansão térmica.

De uma forma geral, a dureza pode ser definida como a medida da resistência à deformação de um material por indentação superficial ou por abrasão (Callister, 1997). Há três formas diferentes de se representar a dureza, dependendo do método utilizado: dureza ao risco (ou resistência ao risco), dureza à penetração e dureza dinâmica. Neste trabalho, a dureza dos materiais compósitos investigados será avaliada com respeito à resistência ao risco, cujos resultados são mostrados no Quadro 18.

**QUADRO 18** - Resistência ao risco das composições investigadas

Composições investigadas	Resistência ao risco (Mohs)		
	750°C	800°C	850°C
<b>P</b>	5	5	5
<b>P10B</b>	5	5	6
<b>P20B</b>	4	4	5
<b>P10C</b>	5	6	5
<b>P20C</b>	5	6	5

Como pode ser visto, há uma tendência nas composições apresentadas no Quadro 18 de aumento da resistência ao risco com o aumento da temperatura. A exceção ocorreu para as composições contendo  $ZrSiO_4$  como partícula de reforço (P10C e P20C). Nestas, o valor mais

elevado de resistência ao risco foi atingido a 800°C. Para as composições contendo quartzo como partícula de reforço, entretanto, o aumento no percentual de adição desta substância reduziu a resistência ao risco.

De qualquer forma, o Quadro 18 evidencia que a resistência ao risco das composições investigadas variou entre 4 e 6 na escala Mohs, que é a mesma faixa observada na maioria dos vidrados cerâmicos. Aparentemente, a aplicação de uma camada de proteção de um dos materiais compósitos investigados sobre uma superfície vidrada brilhante, com o objetivo de se evitar o risco superficial, não levará ao efeito desejado, já que a resistência ao risco na escala Mohs máxima alcançada foi 6. Entretanto, como será visto adiante, a forma de aplicação será fundamental para se alcançar uma dureza ao risco igual ou superior a 8.

O Quadro 19 mostra os valores obtidos de abrasão profunda em função da temperatura das composições investigadas.

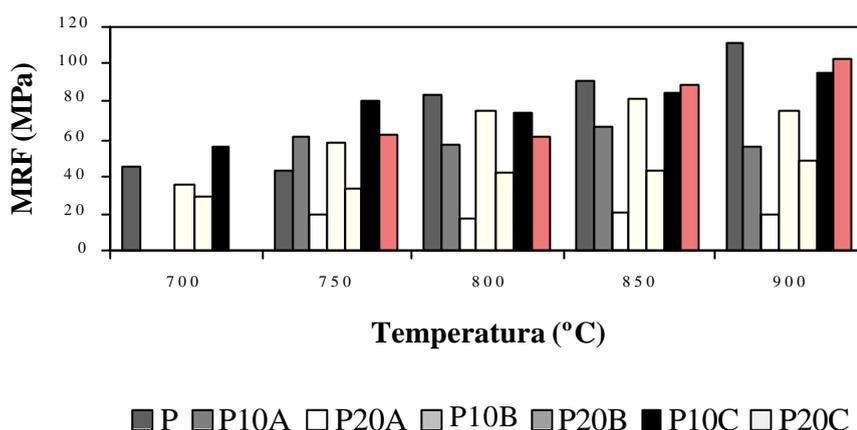
**QUADRO 19** - Abrasão profunda das composições investigadas

Composições investigadas	Volume extraído (mm <sup>3</sup> )			
	700°C	750°C	800°C	850°C
<b>P</b>	211 ± 11	150 ± 3	125 ± 2	95 ± 5
<b>P10B</b>	199 ± 4	174 ± 7	112 ± 3	102 ± 9
<b>P20B</b>	668 ± 23	397 ± 12	278 ± 10	207 ± 8
<b>P10C</b>	194 ± 6	137 ± 3	91 ± 3	116 ± 4
<b>P20C</b>	192 ± 10	143 ± 5	107 ± 5	117 ± 5

Os resultados obtidos de abrasão profunda estão em concordância com os de resistência ao risco (Quadro 18), mostrando um comportamento similar. Pode-se observar no Quadro 19, de forma geral, que o aumento da temperatura de tratamento térmico levou os corpos de prova a apresentarem menor desgaste. A exceção, assim como para a resistência ao risco, ocorreu com as composições contendo ZrSiO<sub>4</sub> como partícula de reforço (P10C e P20C). À temperatura de

800°C, ambas apresentaram reduzido desgaste (baixo volume extraído), isto é, elevados valores de resistência à abrasão profunda, se comparadas com aquelas obtidas para revestimentos cerâmicos do tipo gres porcelânico (aproximadamente 150 mm<sup>3</sup>). A resistência à abrasão profunda é uma importante propriedade para os objetivos deste trabalho, já que quanto menor o desgaste sofrido pela camada de proteção durante o uso continuado, menor a susceptibilidade da superfície vidrada ao risco e, conseqüentemente, maior a vida útil do produto.

O módulo de ruptura à flexão (MRF) ou resistência à fratura é um importante parâmetro mecânico para materiais cerâmicos frágeis. Em geral, os materiais vitrocerâmicos apresentam MRF elevados, devido a sua microestrutura de grãos finos e homogênea distribuídos (STRNAD, 1986). A Figura 46 apresenta os resultados de MRF em função da temperatura das composições investigadas e mostra que há uma tendência de aumento de MRF com o aumento da temperatura.



**FIGURA 46** - MRF em função da temperatura das composições investigadas

Além disso, os compósitos investigados apresentaram valores elevados de MRF, se comparados, por exemplo, com revestimentos cerâmicos do tipo gres porcelânico (40 a 45 MPa) atualmente no mercado. Isto é devido à evolução ocorrida na microestrutura de cada uma das composições investigadas com o aumento da temperatura. Entretanto, como já foi demonstrada, a taxa de densificação foi fortemente reduzida a 700°C dando lugar à cristalização, de tal forma que a principal mudança ocorrida na microestrutura de cada uma das composições investigadas não foi devido à porosidade. Desta forma, seria de se esperar que a evolução da microestrutura

devido às modificações provocadas pela cristalização tenha provocado o comportamento de MRF citado anteriormente. Segundo Strnad (1986), isto se deve às microtensões formadas na interface entre as fases vítrea e cristalina com diferentes coeficientes de expansão térmica.

O processo de fratura frágil consiste na formação e propagação de trincas através da seção do material em uma direção perpendicular a da carga aplicada (CALLISTER, 1997). O crescimento de trinca em materiais cerâmicos cristalinos ocorre normalmente através dos grãos, isto é, transgranular, e ao longo de planos cristalográficos específicos (de alta densidade atômica). Quando o coeficiente de expansão térmica das fases cristalinas é menor do que aquele da fase vítrea adjacente, então a tensão radial será de compressão em ambas as fases, enquanto que a tensão circunferencial (tangencial) será de tração no vidro e de compressão na fase cristalina. Por outro lado, é conhecido que os materiais cerâmicos frágeis são cerca de 10 vezes mais resistentes à compressão do que à tração. Desta forma, esta distribuição de tensões estaria provocando o aumento no MRF. De fato, se considerarmos os CET's das principais fases cristalinas formadas no Sistema LZSA, respectivamente  $9 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  e  $42 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  para as fases cristalinas espodumênio- $\beta_{ss}$  e  $\text{ZrSiO}_4$ , e do vidro precursor, cerca de  $80 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , conclui-se que as fases cristalinas devem estar em compressão em relação à fase vítrea residual e, por isso, os elevados valores de MRF obtidos em relação a revestimentos cerâmicos do tipo gres porcelânico. Entretanto, este comportamento foi menos pronunciado para as composições contendo alumina e quartzo como partícula de reforço. Estes materiais possuem valores de CET mais elevados, respectivamente  $90 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  e  $237 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  para a alumina e para o quartzo- $\alpha$ , do que os CET das fases espodumênio- $\beta_{ss}$  e  $\text{ZrSiO}_4$ . Desta forma, a natureza e a intensidade das tensões geradas na interface das fases formadas devem ter sido modificadas, de tal modo a reduzir o MRF em relação às composições P, P10C e P20C. Por outro lado, em geral, materiais vitrocerâmicos apresentam valores de MRF variando entre 70 e 350 MPa, podendo atingir valores de até 1400 MPa se a superfície for modificada. Segundo Strnad (1986), materiais vitrocerâmicos contendo  $\text{Li}_2\text{O}$  e que possuem baixo CET têm, normalmente, menor MRF em relação aos demais, já que as tensões existentes entre as fases cristalinas presentes, sendo uma delas com CET muito baixo ou mesmo negativo, é desfavoravelmente distribuída, levando à diminuição da resistência. Outra razão poderia ser a anisotropia nos CET's das fases cristalinas presentes.

Para alcançar os objetivos deste trabalho, é essencial que a camada de proteção, composta por um material compósito a base de um vitrocerâmico do Sistema LZSA, apresente boa sinterabilidade a baixa temperatura, boa interação com o substrato vítreo, baixo CET, boa resistência química, boa dureza ao risco, reduzido desgaste e baixíssima porosidade. Esta última característica é fundamental para que a camada de proteção apresente reduzida suscetibilidade ao manchamento. Desta forma, analisando-se os resultados obtidos, observou-se que as composições P10C e P20C apresentaram os melhores resultados de sinterabilidade, resistência química, resistência ao risco, CET e características microestruturais e, por esta razão, foram utilizadas para a obtenção do produto final.

A seguir, os resultados relativos à obtenção e caracterização do produto final a partir das composições citadas são mostrados e discutidos.

### **4.3 - Obtenção e caracterização do produto final**

Apesar de se terem alcançados vários resultados interessantes com relação às propriedades do vitrocerâmico LZS4A, ainda faltava obter alta resistência ao risco e à abrasão e a obtenção de uma superfície brilhante, quando a camada de proteção fosse aplicada sobre a superfície esmaltada de um revestimento cerâmico do tipo gres porcelânico.

A superfície vidrada brilhante de um gres porcelânico esmaltado possui resistência ao risco na escala Mohs variando, em geral, de 4 a 5 e os materiais compósitos investigados neste trabalho não possuem brilho e transparência suficientes para serem aplicados diretamente sobre toda a superfície vidrada do revestimento citado. Aliás, os baixos valores de brilho dos materiais compósitos serão de grande importância para o entendimento do aumento da resistência ao risco observado. Além disso, os materiais compósitos em questão também possuem baixa resistência ao risco na escala Mohs, conforme mostrado no Quadro 18, apesar de apresentarem resistência à abrasão relativamente elevada. Assim, o produto final foi projetado procurando-se compatibilizar as melhores propriedades de cada um dos dois sistemas envolvidos: o alto brilho da camada vidrada e a boa resistência ao desgaste dos materiais compósitos. Desta forma, serão

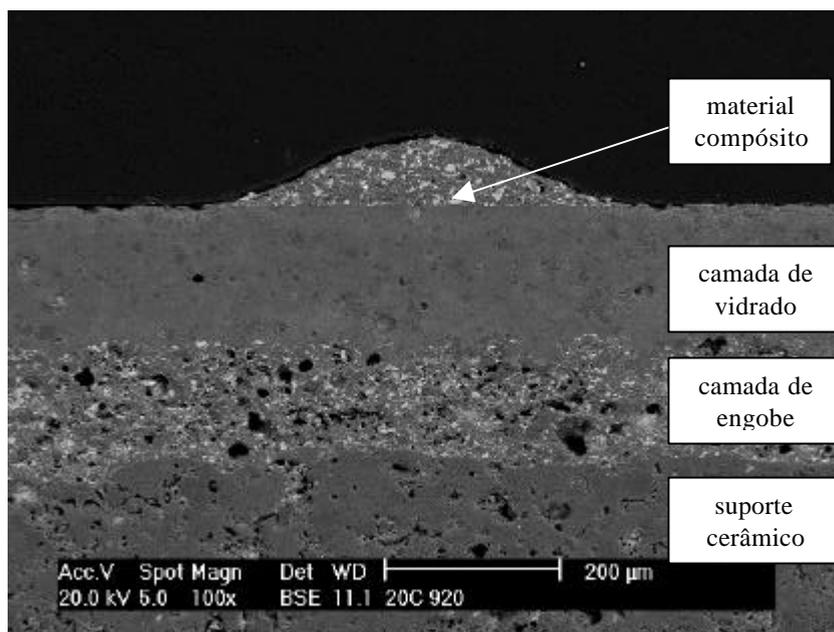
considerados como critérios de seleção da composição e das condições de aplicação finais a resistência ao risco na escala Mohs, o brilho e a resistência à abrasão.

A hipótese levantada, com base nos requisitos adotados para o desenvolvimento deste trabalho (Quadro 1), foi a de que os materiais compósitos seriam aplicados de tal forma a impedir o contato de partículas abrasivas (principalmente areia) com a camada vidrada. Para que isto fosse alcançado, a espessura ( $h$ ) da camada de material compósito e a distância entre os pontos de aplicação (livre caminho médio,  $\lambda$ ) seriam de tal ordem de grandeza que permitiriam apenas ao material compósito ser riscado. Entretanto, o desgaste provocado na superfície do material compósito pelo elemento de desgaste não seria percebido a olho nu, já que o material compósito não apresentaria brilho apreciável. Sendo assim, já que a camada vidrada não seria riscada e a camada de proteção seria riscada, mas não seria perceptível a olho nu, o produto final apresentaria elevado valor de resistência ao risco na escala Mohs. Além disso,  $\lambda$  deveria ser otimizado para permitir a obtenção de uma superfície mais brilhante. A elevada resistência ao desgaste por abrasão superficial dos materiais compósitos também seria fundamental, neste caso, para garantir que a camada de material aplicado pudesse suportar, por um longo período, o desgaste por risco, sem que a superfície vidrada fosse atingida, preservando-a. Por outro lado, o CET foi ajustado de forma a se obter uma boa interação desta camada de proteção com a camada vidrada.

Esta hipótese foi testada e os resultados são apresentados a seguir.

A Figura 47 apresenta a micrografia obtida por MEV (seção transversal) do material compósito P20C, mostrando a disposição das diversas camadas presentes em um revestimento cerâmico do tipo gres porcelânico esmaltado contendo a camada de proteção desenvolvida neste trabalho.

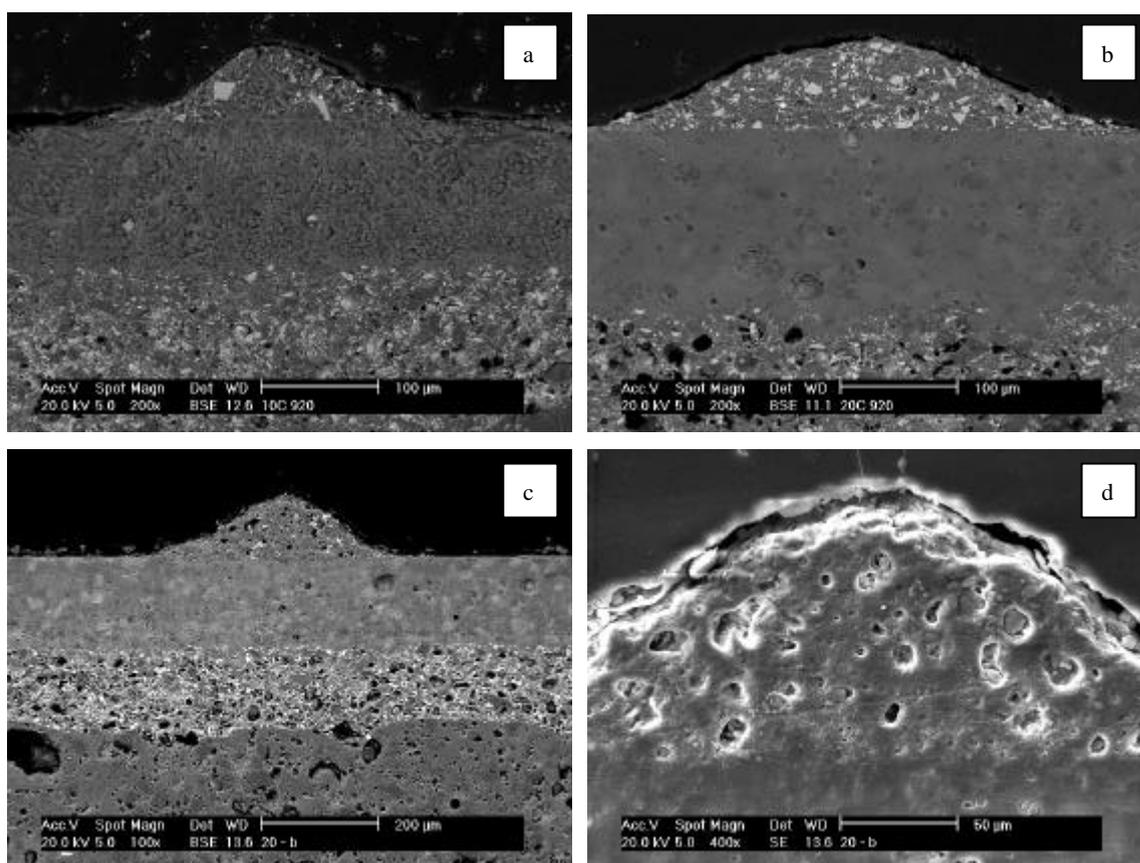
A Figura 48 apresenta as micrografias das composições P10C, P20C e P20B, obtidas por MEV (seção transversal), mostrando a microestrutura da camada de proteção. Pode ser observado que foi escolhido um vidrado de baixa porosidade para que a tendência ao manchamento fosse minimizada. As Micrografias 48(c) e 48(d) mostram a composição P20B, não selecionada para a obtenção do produto final. Fica evidenciada, nestas micrografias, a elevada porosidade e rugosidade superficial apresentadas por esta composição após tratamento térmico, o que facilitaria a intrusão de sujeira e o conseqüente manchamento.



**FIGURA 47** - Micrografia obtida por MEV (corte transversal) da composição P20C (atacada com HF a 2% por 25s)

O Quadro 20 mostra os resultados de resistência ao risco das composições P (LZS4Ax), P10C e P20C, aplicadas sobre a superfície vidrada de um gres porcelânico esmaltado. O Quadro 20 mostra que há uma tendência ao aumento da resistência ao risco com o aumento da fração de área coberta ( $f_{ac}$ ), dentro do intervalo analisado. Por outro lado, como seria de se esperar, o brilho superficial diminui com o aumento de  $f_{ac}$ , já que os materiais compósitos investigados não apresentam brilho apreciável. Entretanto, a composição P, em quaisquer dos valores de  $\lambda$  testados, não apresentou resistência ao risco mínima necessária para os objetivos deste trabalho, não podendo ser, portanto, utilizada para a obtenção do produto final desejado, apesar dos valores mais elevados de brilho. Por outro lado, as composições P10C e P20C apresentaram, sob determinadas condições, valores de resistência ao risco na escala Mohs iguais ou superiores a 8.

Isto significa que, para os valores de altura da aplicação (h) e de diâmetro dos pontos ( $d_c$ ) utilizados, a aplicação destas composições, com os valores de  $\lambda$  que permitiram obter estes valores de resistência ao risco, impediu o contato do material abrasivo com a superfície vidrada, protegendo-a.



**FIGURA 48** - Micrografias obtidas por MEV (corte transversal) das composições: (a) P10C (200x); (b) P20C (200x); (c) P20B (100x); (d) P20B (400x) (atacadas com HF a 2% por 25s)

**QUADRO 20** - Brilho e resistência ao risco das amostras testadas

Composição	$l = 0$		$l = 0,248$		$l = 0,353$		$l = 0,605$		$l = 0,678$		$l = \infty$	
	$f_{ac} = 100$		$f_{ac} = 23,1$		$f_{ac} = 19,8$		$f_{ac} = 10,9$		$f_{ac} = 6,1$		$f_{ac} = 0$	
	B	M	B	M	B	M	B	M	B	M	B	M
<b>P</b>	8,5	5	69,5	7	73,5	7	77,8	< 7	84,8	< 7	96,2	4
<b>P10C</b>	3,6	7	33,5	9	52,2	7	59,1	< 7	64,3	< 7		
<b>P20C</b>	6,4	6	42,8	8	71,2	9	72,6	< 7	75,8	< 7		

$\lambda$ : livre caminho médio, em mm;

$f_{ac}$ : fração de área coberta, em %;

B: brilho superficial, em unidades de brilho (UB);

M: resistência ao risco na escala Mohs.

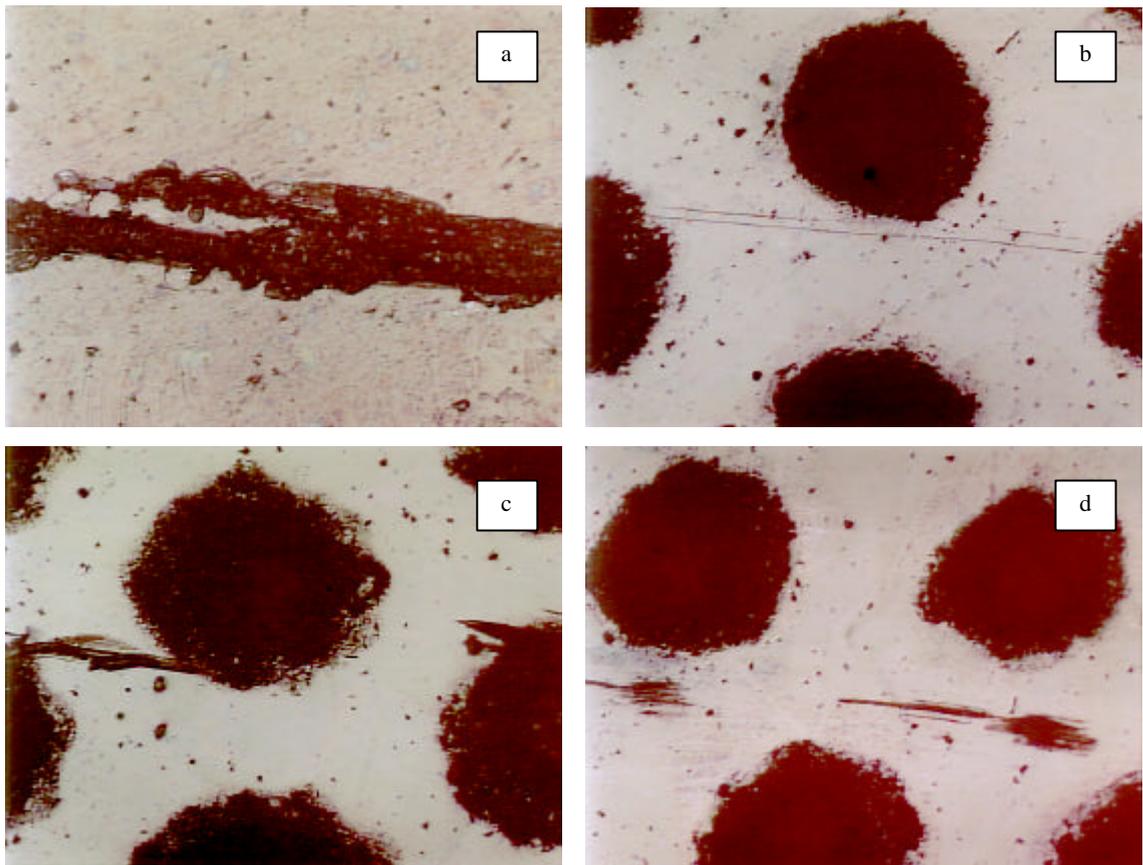
Isto não significa, entretanto, que estes materiais não sofreram desgaste, como será visto mais adiante. Para  $f_{ac}$  igual a 23,1, ambas apresentaram resistência ao risco aceitável. No entanto, o valor de brilho obtido foi muito baixo, de tal forma que, nestas condições, estas composições foram aprovadas no critério resistência ao risco, mas reprovadas com relação ao brilho. Valores superiores de  $f_{ac}$  foram testados, porém não foi alcançada suficiente definição dos pontos aplicados, além de que os valores de resistência ao risco aproximaram-se dos valores das respectivas composições na forma de monolitos e os valores de brilho foram reduzidos drasticamente.

Como já foi demonstrado, os materiais compósitos investigados não apresentam resistência ao risco elevada. Entretanto, sob determinadas condições, amostras contendo a camada de proteção da superfície vidrada apresentaram elevada resistência ao risco. Assim, a hipótese levantada de que a camada de proteção aplicada seria riscada, evitando a superfície vidrada de o ser, mas não seria visualizada a olho nu, parece ter sido confirmada. A Figura 49(a) mostra os sulcos produzidos na camada vidrada, sem a camada de proteção, sob ação da pedra topázio (Mohs 8), enquanto que as Figuras 49(b), (c) e (d) mostram os riscos existentes na camada vidrada, com proteção superficial, sob a ação do mesmo material abrasivo. As Figuras 49(b) e (c) mostram riscos que atravessam toda a extensão da superfície do material, atingindo a superfície vidrada e a camada de material compósito (de proteção).

Pode-se perceber que a intensidade dos sulcos na superfície vidrada é muito menor do que aquela provocada pelo mesmo material abrasivo na superfície vidrada sem a camada de proteção. Mesmo os sulcos produzidos somente na superfície vidrada são de intensidade menor (Figura 49(d)). Pode-se dizer que, de fato, a camada de proteção de compósito vitrocerâmico criou barreiras à ação do material abrasivo, dificultando a visualização a olho nu dos riscos gerados e permitindo ao material alcançar resistência ao risco elevada na escala Mohs.

Assim, a composição P20C com  $f_{ac}$  igual a 19,8% ( $d_c = 0,316$  mm e  $\lambda = 0,353$  mm) foi escolhida para avaliação do desgaste superficial.

A composição P20C, aplicada sobre a superfície do revestimento cerâmico em estudo para aumento da resistência ao risco, foi submetida ao ensaio de resistência ao desgaste por abrasão a 2.000 giros. A avaliação foi feita tendo como base a fração de área desgastada ( $f_{ad}$ ) e os resultados são mostrados no Quadro 21.



**FIGURA 49** - Micrografias obtidas por MO (aumento de 5x) das amostras riscadas com pedra topázio: (a) superfície vidrada sem a camada de proteção; (b), (c) e (d) superfície vidrada contendo a camada de proteção composta pelo compósito P20C aplicado na forma de pontos

**QUADRO 21** - Fração de área desgastada ( $f_{ad}$ ) das amostras testadas

Composição	Fração de área desgastada (%)				
	$\lambda = 0,248$ $f_{ac} = 23,1$	$\lambda = 0,353$ $f_{ac} = 19,8$	$\lambda = 0,605$ $f_{ac} = 10,9$	$\lambda = 0,678$ $f_{ac} = 6,1$	$\lambda = \infty$ $f_{ac} = 0$
<b>P</b>	-	$69 \pm 4$	-	-	$77 \pm 6$
<b>P10C</b>	-	$58 \pm 1$	-	-	
<b>P20C</b>	$54 \pm 1$	$44 \pm 2$	$72 \pm 5$	$74 \pm 4$	

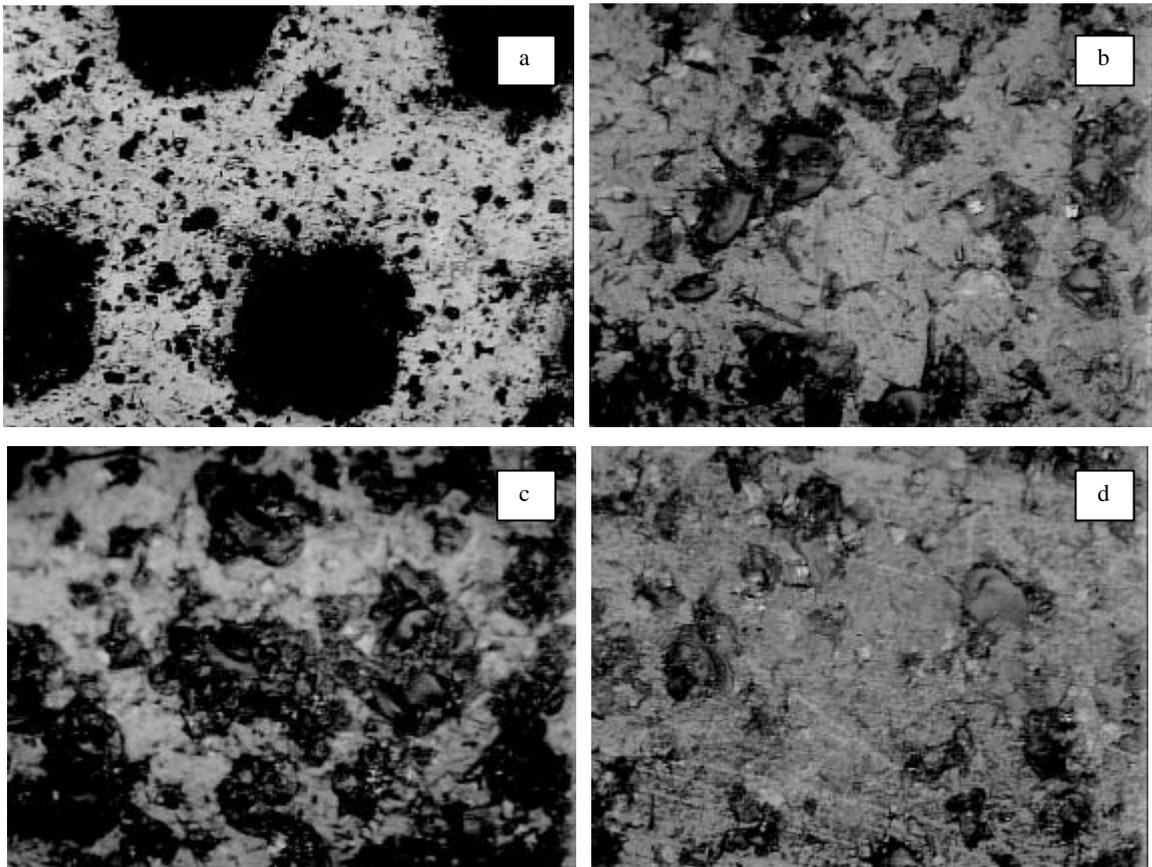
$\lambda$ : livre caminho médio, em mm;  $f_{ac}$ : fração de área coberta, em %.

Observa-se neste quadro a tendência de redução de  $f_{ad}$  com a redução de  $\lambda$  (aumento de  $f_{ac}$ ). A composição P20C, com  $\lambda$  igual a 0,353 mm ( $f_{ac}$  igual a 19,8%), apresentou menor  $f_{ad}$  dentre as amostras ensaiadas, possivelmente por reduzir, de maneira otimizada, o aparecimento das tensões residuais críticas que produzem a nucleação e a propagação de trincas laterais (OLIVEIRA, 1993). Isto significa que o valor de  $\lambda$  empregado está contido na faixa ótima em relação à altura de aplicação ( $h$ ) e o diâmetro dos pontos ( $d_c$ ) utilizados. Isto é, o valor de  $f_{ac}$  de 19,8% representa não só o valor ótimo da relação resistência ao risco e brilho superficial, mas também a condição que permite obter-se a maior proteção da superfície vidrada dentre os valores testados. Por outro lado, o aumento de  $f_{ad}$  para  $\lambda$  igual a 0,248 mm ( $f_{ac} = 23,1\%$ ) pode ser explicado pelo aumento acentuado de material abrasivo causando desgaste da superfície vidrada, ocasionado pelo desgaste provocado no próprio material vitrocerâmico.

Além disso, o Quadro 21 mostra que para  $f_{ac}$  igual a 19,8%, as composições P e P10C não apresentaram o mesmo desempenho que a composição P20C e permitiram que ocorresse maior desgaste superficial da camada vidrada, confirmando os baixos valores de resistência ao risco e de brilho obtidos. Isto pode ser observado na Figura 50, que também mostra o aspecto superficial das camadas vidradas protegidas por estas composições.

A Figura 50(a) mostra a região entre pontos da superfície vidrada da amostra contendo a aplicação da composição P20C, com diâmetro de pontos de 0,316 mm e  $\lambda$  igual a 0,353 mm ( $f_{ac}$  igual a 19,8%), abrasionada a 2.000 giros. Nesta figura é possível se observar o mecanismo de desgaste predominante em uma superfície vidrada de um revestimento cerâmico. A superfície vidrada em questão é amorfa e o processo de fratura ocorre de uma maneira frágil, isto é, com pouca ou nenhuma deformação plástica, e em duas etapas: nucleação e propagação da trinca até a fratura final (KINGERY, BOWEN & UHLMANN, 1976). Neste caso, a aparência da fratura superficial é denominada concoidal.

Oliveira (1993) estudou o mecanismo de fratura frágil em vidrados cerâmicos e demonstrou que este ocorre mediante formação de crateras pela propagação de trincas laterais, evidenciando a similaridade entre o modelo de fratura produzida por um indentador e o produzido no vidrado abrasionado.



**FIGURA 50** - Micrografias obtidas por MO das superfícies vidradas contendo as composições aplicadas na forma de pontos, abrasionadas a 2.000 giros: (a) P20C (5x); (b) P (20x); (c) P10C (20x); (d) P20C (20x) (sem ataque)

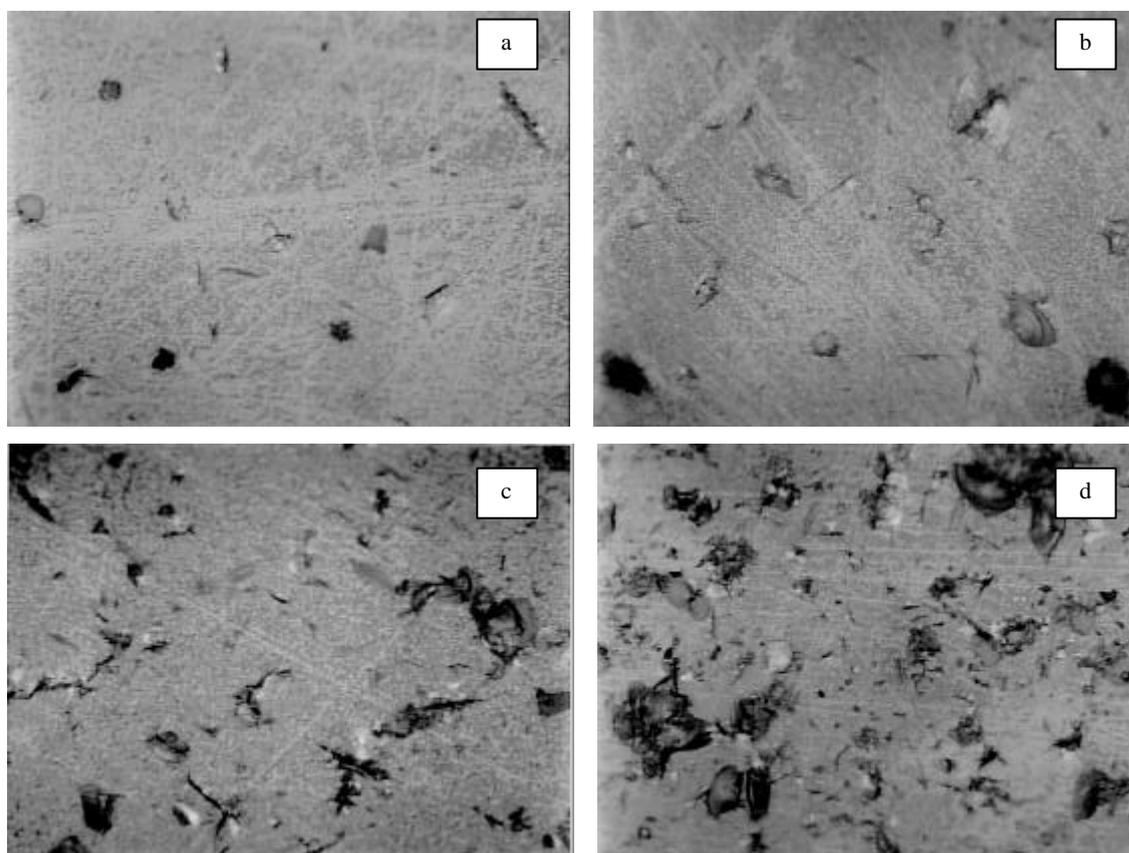
Segundo o modelo de fratura produzido por um indentador, a seqüência de eventos é:

- a) carregamento inicial: produção de uma zona de deformação plástica que aumenta com o aumento da carga aplicada;
- b) formação da zona crítica: surgimento de uma trinca vertical, localizada abaixo do ponto de contato, simétrica à carga aplicada;
- c) crescimento estável da trinca: ocorrência de uma extensão estável da trinca vertical, provocada pelo aumento da carga aplicada;
- d) remoção inicial da carga aplicada: início do fechamento da trinca vertical sem recuperação;

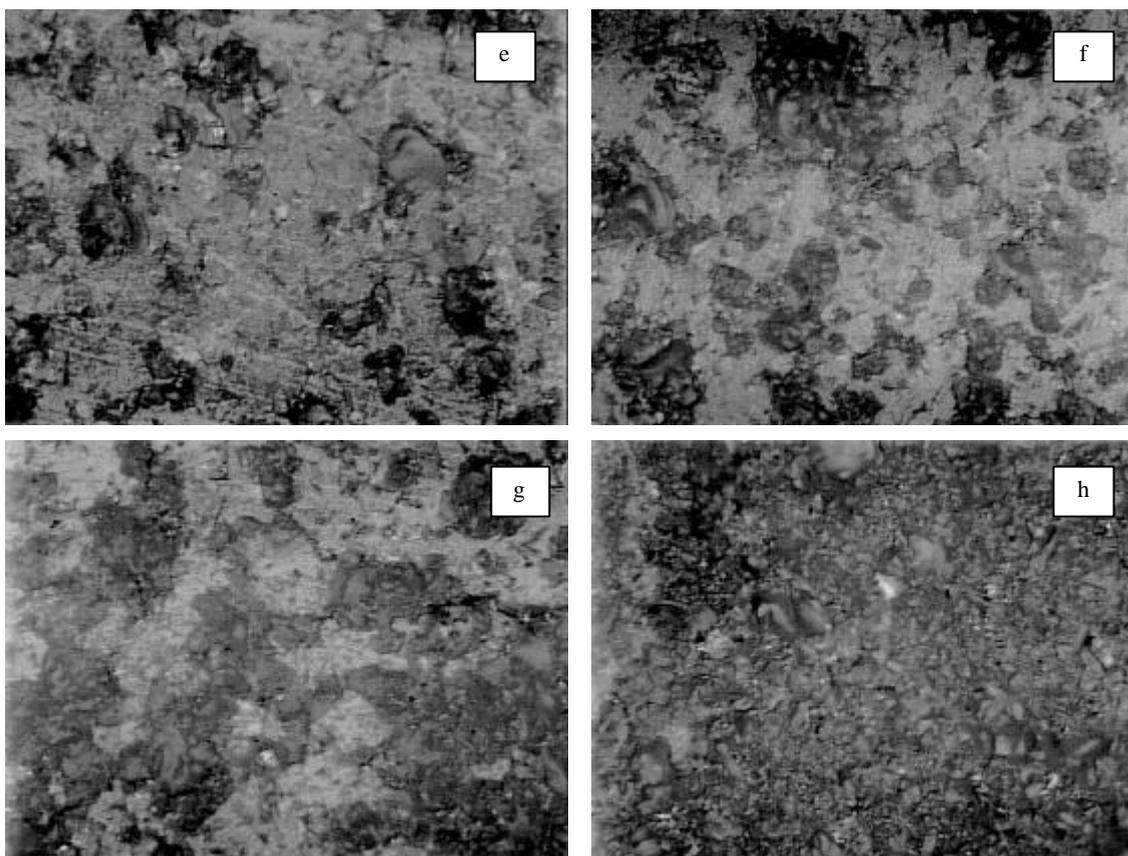
e) trincamento devido a tensões residuais: surgimento de trincas laterais originadas por tensões residuais de tração, ocasionadas pela relaxação do material deformado na zona de contato antes da total remoção do indentedor;

f) remoção total da carga aplicada: desenvolvimento contínuo das trincas laterais em direção à superfície do corpo de prova, podendo causar o lascamento.

A Figura 51 mostra a evolução do desgaste sofrido pela camada vidrada contendo a aplicação de composição P20C na forma de pontos, com  $\lambda$  igual a 0,353 mm ( $f_{ac}$  igual a 19,8%), submetida a diferentes números de giros (N).



**FIGURA 51** - Micrografias obtidas por MO (aumento de 20x) das superfícies vidradas contendo a composição P20C aplicada na forma de pontos, abrasionadas a: (a) 150 giros; (b) 300 giros; (c) 800 giros; (d) 1.000 giros; (e) 2.000 giros; (f) 3.000 giros; (g) 4.000 giros; (h) 6.000 giros (sem ataque)

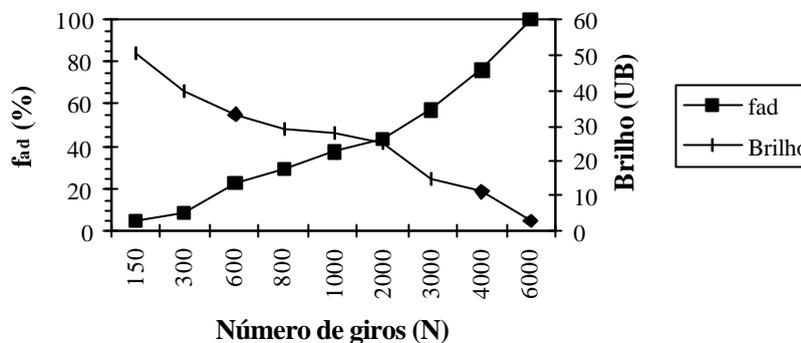


**FIGURA 51** - Micrografias obtidas por MO (aumento de 20x) das superfícies vidradas contendo a composição P20C aplicada na forma de pontos, abrasionadas a: (a) 150 giros; (b) 300 giros; (c) 800 giros; (d) 1.000 giros; (e) 2.000 giros; (f) 3.000 giros; (g) 4.000 giros; (h) 6.000 giros (sem ataque) (Continuação)

Na Figura 51(a) pode-se observar a existência de uma trinca e de lascamentos provocados pelo desgaste abrasivo. Na seqüência, a 300 giros, a quantidade de material arrancado aumenta consideravelmente. O processo evolui até que a 6.000 giros a superfície está completamente desgastada e, conseqüentemente, o brilho superficial é quase nulo.

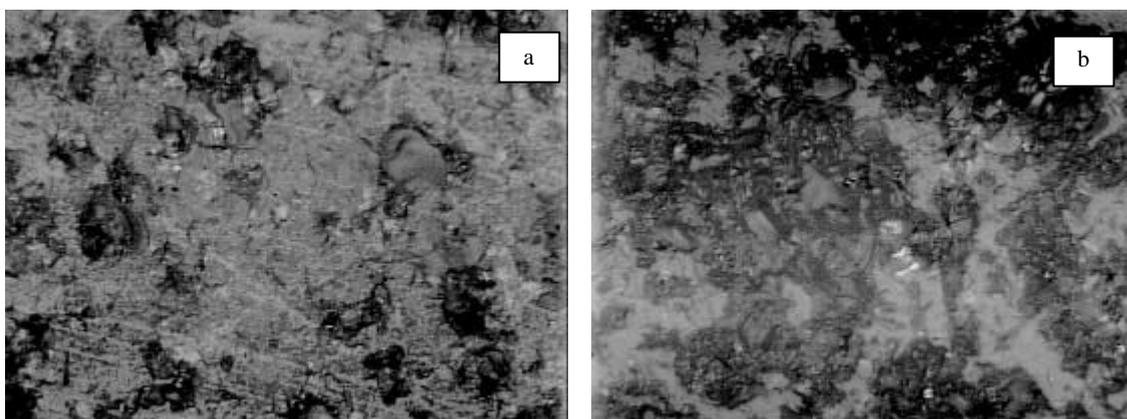
A Figura 52 mostra a cinética de desgaste ocorrida na camada vidrada sob a proteção do compósito P20C aplicado na forma de pontos. Como seria de se esperar, com o aumento de N a remoção de material é aumentada e o brilho é reduzido. Entretanto, a partir de 2.000 giros, a quantidade de material removido da superfície passa a ser excessivamente elevada,

comprometendo o brilho superficial. Poder-se-ia dizer que este ponto representaria a vida útil do material.



**FIGURA 52** - Cinética de desgaste da camada vidrada do revestimento cerâmico investigado, contendo uma aplicação do compósito P20C na forma de pontos para proteção da camada vidrada do revestimento

É importante destacar o efeito provocado pela presença do material compósito como camada de proteção da superfície vidrada do revestimento cerâmico em questão, em comparação com a mesma camada vidrada, porém sem a citada camada de proteção, Figura 53.



**FIGURA 53** - Micrografias obtidas por MO (aumento de 20x) das superfícies vidradas das amostras após ensaio de desgaste a 2.000 giros: (a) com a camada de proteção; (b) sem a camada de proteção

Pode-se perceber que, na Figura 53, a área abrasionada no primeiro caso ( $f_{ad} = 44\%$ ) é significativamente inferior àquela referente à superfície não protegida ( $f_{ad} = 77\%$ ). Isto significa que a vida útil do revestimento cerâmico pode praticamente ser dobrada pelo uso da camada de proteção, de acordo com o gráfico da Figura 52.

Tomando-se em conta o melhor resultado (otimizado) da relação resistência ao risco, brilho superficial e desgaste da composição P20C,  $\lambda = 0,353$  mm ( $f_{ac} = 19,8\%$ ), a resistência à abrasão PEI foi avaliada. O revestimento cerâmico do tipo gres porcelânico esmaltado, cuja camada vidrada era brilhante e branca, contendo uma proteção composta pelo material compósito P20C aplicado na forma de pontos circulares, foi caracterizado como PEI 5, conforme norma NBR 13.818/97 - Anexo D, não sendo visível a 24.000 giros, embora tenha sido classificado como Classe 4 em relação à resistência ao manchamento. Apesar deste valor de resistência ao manchamento, as características finais do produto já o destacariam comercialmente.

## 5 - CONCLUSÕES

Uma camada de proteção obtida a partir de um vitrocerâmico do Sistema LZSA reforçado com partículas de silicato de zircônio foi projetada, caracterizada e preparada para aplicação sobre a superfície vidrada de um revestimento cerâmico do tipo gres porcelânico, com o objetivo de obter-se um produto final brilhante e com elevada resistência ao risco na escala Mohs.

Levando-se em consideração a seqüência de atividades desenvolvidas neste trabalho e os resultados obtidos, as conclusões são apresentadas a seguir.

### Obtenção do vidro desejado

i) Vidros com diferentes percentuais de substituição de  $ZrO_2$  por  $Al_2O_3$  foram obtidos e investigados. O aumento do percentual de substituição de  $ZrO_2$  por  $Al_2O_3$  levou à seguinte tendência nos vidros investigados:

- aumento da durabilidade química, avaliada por meio da quantidade de íons  $Li^{+1}$  existentes na solução final, devido a maior retenção deste cátion na estrutura do vidro pela formação da fase cristalina espodumênio- $\beta_{ss}$ ;
- redução da massa específica do vidro, de 2,64 para 2,49  $g.cm^{-3}$ , respectivamente para os vidros LZS1A e LZS6A, ocasionada por influência de dois efeitos: menor massa específica e menor efeito sobre a compactação da estrutura do vidro do elemento alumínio em relação ao elemento zircônio;
- redução de  $T_g$ , de 558 para 504°C, respectivamente para os vidros LZS1A e LZS6A, devido ao efeito mais pronunciado do zircônio na densificação da estrutura do vidro;
- redução de  $T_c$ , de 767 para 745°C, respectivamente para os vidros LZS1A e LZS6A, devido à maior quantidade formada da fase cristalina espodumênio- $\beta_{ss}$ , que cristaliza à temperatura mais baixa em relação às demais fases cristalinas deste sistema;

ii) a densificação iniciou por volta de 550°C e 650°C, respectivamente para os vidros LZS6A e LZS1A, devido à redução da  $T_g$  experimentada pelos vidros por causa do aumento do percentual de substituição de  $ZrO_2$  por  $Al_2O_3$ . Entretanto, a taxa de densificação foi reduzida quase a zero a cerca de 700°C devido ao início do processo de cristalização, com o início da formação da fase

cristalina espodumênio- $\beta_{ss}$ . A máxima taxa de densificação observada foi a cerca de 680°C, RL máxima em torno de 20% e  $D_{relativa}$  de aproximadamente 92%;

iii) a cristalização foi constatada ser do tipo superficial, mediante avaliação por ATD dos vidros na forma de monólitos e de pó. Além disso, a relação  $T_g/T_m$ , com valores superiores a 0,58, indicaram que a cristalização neste sistema é do tipo superficial. A análise microestrutural por MEV também levou às mesmas conclusões. A avaliação da cinética de cristalização mostrou que os vidros investigados atingiram cristalinidade máxima de 92% com tempo de tratamento térmico inferior a 5 min a 950°C, devido à elevada superfície específica dos pós;

iv) as principais fases cristalinas encontradas neste sistema foram espodumênio- $\beta_{ss}$ , silicato de zircônio e quartzo-â. O aumento do percentual de substituição de  $ZrO_2$  por  $Al_2O_3$  provocou aumento do percentual da fase cristalina espodumênio- $\beta_{ss}$ , levando à redução do CET do material;

v) desta forma, a composição LZS4A foi escolhida por apresentar os melhores resultados de sinterabilidade, durabilidade química e CET. A frita foi produzida industrialmente sob o nome de LZS4Ax.

### **Investigação dos materiais compósitos**

i) A adição da partícula de reforço, alumina, quartzo ou silicato de zircônio, aumentou  $T_g$  e  $T_c$  do material, porém o intervalo entre estas temperaturas foi reduzido de 309°C para a composição P (LZS4Ax) para um valor máximo de 244°C para a composição P10A. Isto implicou em menor sinterabilidade do material compósito, constatada pela menor RL observada em relação à composição P;

ii) a adição da partícula de reforço reduziu  $T_m$ , de tal forma que a relação  $T_g/T_m$  foi aumentada, aumentando, portanto, a tendência à cristalização superficial;

iii) o CET dos materiais compósitos foi reduzido em relação à composição P devido à adição da partícula de reforço, que resultou no aumento da concentração de fases cristalinas de mais baixo CET (espodumênio- $\beta_{ss}$  e silicato de zircônio);

iv) as adições de alumina e de quartzo provocaram o aumento da fase cristalina espodumênio- $\beta_{ss}$ , enquanto que a concentração da fase silicato de zircônio foi aumentada após tratamento térmico devido à adição desta fase como partícula de reforço;

- v) a análise microestrutural por MEV mostrou que apesar das partículas de reforço aumentar a porosidade do material compósito, as composições com adição de silicato de zircônio apresentaram a microestrutura mais próxima da composição P. Isto foi comprovado pelas medidas de absorção d'água (0,10, 0,09 e 0,09%, respectivamente para as composições P, P10C e P20C) e de resistência química (0,00, 0,01 e 0,12%, respectivamente para as composições P, P10C e P20C) a 850°C;
- vi) todas as composições investigadas apresentaram resistência ao risco na Escala Mohs variando entre 4 e 6, demonstrando que não foi esta a causa do aumento da resistência ao risco do produto final;
- vii) a adição de silicato de zircônio apresentou os melhores resultados de abrasão profunda (91 e 107 mm<sup>3</sup>, respectivamente para as composições P10C e P20C, a 800°C) dentre as composições contendo partícula de reforço investigadas;
- viii) as composições contendo silicato de zircônio como partícula de reforço foram escolhidas para a obtenção do produto final, devido aos resultados obtidos nas propriedades avaliadas.

### **Obtenção e caracterização do produto final**

- i) Revestimento cerâmico do tipo gres porcelânico esmaltado contendo camada de proteção da superfície vidrada, contendo resistência ao risco 4 na escala Mohs e brilho igual a 96,2 UB, foi obtido e caracterizado;
- ii) os melhores resultados foram obtidos com o material compósito P20C aplicado como camada de proteção na forma de pontos circulares, que possuíam diâmetro de ponto ( $d_c$ ) de 0,316 mm e altura (h) de 0,075 mm, dispostos com livre caminho médio ( $\lambda$ ) igual a 0,353 mm e fração de área coberta ( $f_{ac}$ ) de 19,8%. Desta forma, o produto final alcançou resistência ao risco 9 na escala Mohs e brilho superficial de 71,2 UB;
- iii) foi constatado que o aumento da resistência ao risco ocorreu devido ao fato que a camada de proteção, nas condições de aplicação descritas anteriormente, dificultou o contato do corpo abrasivo com a superfície vidrada, de forma que os riscos gerados foram de tal ordem de grandeza que não foram vistos a olho nu;

iv) a 2.000 giros no abrasímetro PEI, o material apresentou 44% da área vidrada retirada (desgastada) e brilho de 25 UB, sendo este o limite de durabilidade do mesmo e representando cerca de duas vezes a durabilidade da camada vidrada sem a camada de proteção;

v) desta forma, foi obtido um revestimento cerâmico do tipo gres porcelânico brilhante (71,2 UB), com elevada resistência ao risco (9 na escala Mohs), elevada resistência à abrasão (PEI 5) e boa resistência ao manchamento (Classe 4).

## 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

Sugerem-se os seguintes temas para posterior investigação:

- ajustar a composição do vitrocerâmico, de tal forma a reduzir o percentual de lítio não ligado, para aumentar a durabilidade química;
- reduzir o diâmetro médio de partícula do vitrocerâmico e das partículas de reforço para aumentar a densidade relativa do material após a densificação;
- modificar a composição química da superfície dos pós de vidro, pela substituição de íon lítio por íon sódio mediante processo de troca iônica, por exemplo, no sentido de aumentar a sinterabilidade do pó;
- investigar com maior profundidade a cinética de cristalização deste sistema vitrocerâmico;
- investigar a influência de um tratamento térmico baseado em duas etapas (em um mesmo ciclo térmico) sobre as propriedades finais do material, primeiramente fundindo o material a cerca de 950-980°C (para reduzir ao máximo a porosidade) e, posteriormente, cristalizando a cerca de 800-850°C (para provocar a formação das fases cristalinas espodumênio- $\beta_{ss}$  e silicato de zircônio);
- otimizar o percentual de adição de silicato de zircônio nas propriedades finais do material compósito;
- investigar outras geometrias para aplicação do material compósito sobre a superfície vidrada do revestimento cerâmico.

## 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANFACER – Associação dos Fabricantes de Cerâmica de Revestimento. **Desempenho da Indústria Cerâmica**. São Paulo, Catálogo Informativo, 2003. [www.anfacer.org.br](http://www.anfacer.org.br); acessado em 28/06/2004.

BARBIERI, L. et al. Glass-Ceramics as tile glazes. In: MANFREDINI, T.; PELLACANI, G.C.; RINCÓN, J.M. **Glass-Ceramic Materials – Fundamentals and Applications**. Modena, Mucchi Editore, 1997. p. 201-211.

BARSOUM, M.W. **Fundamentals of Ceramics**. New York, McGraw-Hill, 1997, 668 p.

BEALL, G.H. Glass-Ceramics. In: BOYD, D.C.; MACDOWELL, J.F. **Advances in Ceramics**. Columbus, The American Ceramic Society, Inc., 1986, v. 18, p. 157-173.

BORENS, M. et al. Transparent and Tinted Glass Ceramics for Household Appliances. In: BACH H. **Low Thermal Expansion Glass Ceramics**. Germany, Springer, 1995, Cap. 3, p. 51-106.

BUDNIKOV, P. P., PIVINSKII, Y. E. Russ. Chem. Rev. 36 (1967) 210.

CALLISTER, W.D. **Materials Science and Engineering – An Introduction**. New York, McGraw-Hill, 4ª edição, 1997, 871 p.

CLARK, T. J., REED. J. S. Kinetic processes involved in the sintering and crystallization of glass powders. J. Am. Ceram. Soc., 69[11], 837-46 (1986).

DIETER, G. E. P. Relações entre Tensão e Deformação para o Comportamento Elástico. **Metalurgia Mecânica**. Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan S.A., 2ª edição, 1981, Cap. 2, p. 14-61.

FOLGUERAS, M.V. **Obtenção de Vitrocerâmicos sinterizados a partir da combinação de escórias siderúrgicas e cinzas volantes.** Florianópolis, 2001. 144 p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.

FULLMAN, R. L. **Measurement of particles sizes in opaque bodies.** Trans. AIME (1953) 197, 477.

GERMAN, M. R. **Sintering Theory and Practice.** New York, John Wiley & Sons, 1996, 550 p.

HAIGH, M. **Spodumene: A Source of the Versatile Element Lithium.** The American Ceramic Society Bulletin, 76[4], 75-78 (1997).

HAUG, R. Zerodur – A Low Thermal Expansion Glass Ceramic for Optical Precision Applications. In: BACH H. **Low Thermal Expansion Glass Ceramics.** Germany, Springer, 1995, Cap. 4, p. 107-214.

JAMES, P. F., JONES, R.W. Glass Ceramics. In: CABLE, M., PARKER, J. M. **High-Performance Glasses.** New York, 1982, p. 102-113.

KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. **Introduction to Ceramics.** 2<sup>a</sup> ed., New York, John Wiley & Sons, 1976, 1032 p.

KOLLER, A. Structure and Properties of Ceramics. Materials Science Monographs 80. New York, Elsevier, 1994, p. 559.

LEONELLI, C.; MANFREDINI, T. **Vidrados Vitrocerâmicos para Queima Rápida.** Cerâmica Industrial, V. 1, n. 3, p. 31-34, jul/ago. 1996.

LEONELLI, C. et al. **Application of Glass-Ceramic to Ceramic Tile Industry.** Proceedings of the 100<sup>th</sup> Acers, Annual meeting, Cincinnati, may. 1998.

MANFREDINI, T.; PELLACANI, G.C.; RINCÓN, J.M. **Glass-Ceramic Materials – Fundamentals and Applications**. Modena, Mucchi Editore, 1997. p. 250.

MEYERS, M. A., CHAWLA, K. K. Elasticity and Viscoelasticity. **Mechanical Behavior of Materials**. New Jersey, Prentice-Hall, Inc., 1999, Cap. 2, p. 57-68.

MONTEDO, O. R. K., OLIVEIRA, A. P. N., KLEIN, A. N. **Design, characterization and preparation of glass-ceramic glazes belonging to the LZSA glass system**. Anais do PTECH2001. Florianópolis, Brasil. Novembro/2001. p. 124.

MÜLLER, G. et al. The Scientific Basis. In: BACH H. **Low Thermal Expansion Glass Ceramics**. Germany, Springer, 1995, Cap. 2, p. 13-50.

NAVARRO, J.M.F. El estado vítreo y la estructura de los vidrios. **El Vidrio**. 2ª ed., Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991. p. 47-123.

OLIVEIRA, A.P.N. de. **Progettazione, caratterizzazione ed ottenimento di vetri-vetroceramici appartenenti al sistema  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$** . Modena, 1997. 94 p. Tese de Doutorado, Doutorado di Ricerca in Ingegneria dell'Informazione e dei Materiali, Università Degli Studi di Modena.

OLIVEIRA, A.P.N. de. **Efeito da fração volumétrica e do tamanho de partícula na porosidade e no comportamento ao desgaste abrasivo de uma frita transparente reforçada com silicato de zircônio**. Florianópolis, 1993. 56 p. Dissertação de mestrado, Mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.

OLIVEIRA, A.P. de et al. **Properties of glasses belonging to the  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  system**. Phys. Chem. Glasses, v. 39, n. 4, p. 213-21, august. 1998.

OLIVEIRA, A.P. de et al. **Crystallisation kinetics of a 2.3Li<sub>2</sub>O-1.1ZrO<sub>2</sub>-6.6SiO<sub>2</sub> glass**. Phys. Chem. Glasses, v. 41, n. 2, p. 100-3, april. 2000.

OLIVEIRA, A.P. de; ALARCON, O.E. **Conceitos de projeto microestrutural aplicados a esmaltes cerâmicos**. Ceramic News, v. 7, n. 1, p. 32-5. 2000.

OLIVEIRA, A.P. de; MANFREDINI, T. **Sintering and crystallization of a B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-added Li<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glass powder system**. Journal of Materials Science, v. 36, p. 2581-7. 2001.

PANNHORST, W. Overview. In: BACH H. **Low Thermal Expansion Glass Ceramics**. Germany, Springer, 1995, Cap. 1, p. 1-12.

PARTRIDGE, G. **A review of surface crystallization in vitreous systems**. Glass Technology, v. 28, n. 1, p. 9-18, february. 1987.

PAUL, A. Glass Formation. **Chemistry of Glasses**. London, Chapman and Hall, 1990. Cap. 1, p. 1-15.

RABINOVICH, E.M. **Cordierite Glass-Ceramics produced by Sintering**. In: SIMMONS, J. H., UHLMANN, D.R., BEALL, G.H. **Advances in Ceramics**. American Ceramic Society, Columbus, 1982, v. 4. p. 327-33.

RABINOVICH, E.M. **Review – Preparation of glass by sintering**. Journal of Materials Science, n. 391, p. 4259-4297. 1985.

RAWLINGS, R.D. Glass-ceramics matrix composites. In: MANFREDINI, T.; PELLACANI, G.C.; RINCÓN, J.M. **Glass-Ceramic Materials – Fundamentals and Applications**. Modena, Mucchi Editore, 1997. p. 185-200.

REED, J.S. Firing. **Principles of Ceramics Processing**. 2<sup>a</sup> ed. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1995. Cap. 29, p 583-624.

RINCÓN, J.M. **Principles of nucleation and controlled crystallization of glasses**. Polym.-Plast. Technol. Eng., Marcel Dekker, Inc., n. 31 (3&4), p. 309-357. 1992.

RINCÓN, J.M.; ROMERO, M. **Glass-Ceramics as Building Materials**. Materiales de Construcción, v. 46, n. 242-243, p. 91-106. 1996.

ROESKY, R. & VARNER, J.R. Influence of Thermal History on the Crystallization Behavior and Hardness of a Glass-Ceramic. J. Am. Ceram. Soc. 74[5], 1129-30, 1991.

ROGERS, P.S. **The initiation of crystal growth in glasses**. Mineralogical Magazine, The Mineralogical Society, v. 37, n. 291, p. 741-757, September. 1970.

SACMI. **Dalla Tecnologia alle Macchine ai Forni per la Piastrella SACMI**. Editora SACMI S.p.a. Imola, 1986. 390 p.

SILVEIRA, C.B. da. **Obtenção, caracterização físico-química de vidros e vitrocerâmicos baseados no sistema  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-BaO-SiO}_2$** . Florianópolis, 2001. 76 p. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

SHYU, J.J. & LEE, H.H. **Sintering, Crystallization, and Properties of  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ -Doped  $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$  Glass-Ceramics**. J. Am. Ceram. Soc. 78[8], 2161-67 (1995).

STOCH, L. Crystal-chemistry of crystallization phenomena in glass-ceramics. In: MANFREDINI, T.; PELLACANI, G.C.; RINCÓN, J.M. **Glass-Ceramic Materials – Fundamentals and Applications**. Modena, Mucchi Editore, 1997. p. 41-64.

STRNAD, Z. Characteristics of glass-ceramic materials. **Glass-Ceramic Materials**. New York, Elsevier, 1986. 268 p.

STRNAD, Z. Volume and surface crystallization during formation of glass-ceramic materials. In: MANFREDINI, T.; PELLACANI, G.C.; RINCÓN, J.M. **Glass-Ceramic Materials – Fundamentals and Applications**. Modena, Mucchi Editore, 1997. p. 69-75.

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. Sintering. **Introduction to Powder Metallurgy**. Series Editors JENKINS I, WOOD JV. Cambridge, The University Press, 1993. Cap. 7, p. 181-230.

VAN VLACK, L.H. Materiais Cerâmicos. **Princípio de Ciência e Tecnologia dos Materiais**. 11<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro, Editora Campus, 1984. Cap. 8, p. 332-334.

VARSHNEYA, A.K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. New York, Academic Press, Inc., 1994. 570 p.

ZANOTTO, E.D. **Isothermal and adiabatic nucleation in glass**. Journal of Non-Crystalline Solids, Elsevier, n. 89, p. 361-370. 1987.

ZANOTTO, E.D. **The applicability of the general theory of phase transformations to glass crystallization**. Thermochemica Acta, Elsevier, n. 280/281, p. 73-82. 1996.

## 8 - TRABALHOS PUBLICADOS NO PERÍODO

Durante o desenvolvimento desta tese, foram publicados os seguintes trabalhos relacionados a este tema:

### *Trabalhos Completos Publicados em Anais de Congressos*

1. MONTEDO, O. R. K.; HOTZA, D.; KLEIN, A. N.; OLIVEIRA, A. P. N. **Obtenção de compósitos a partir da adição de partículas cristalinas de reforço a uma matriz vitrocerâmica do sistema LZSA: preparação e caracterização.** In: SULMAT 2004 – 2º Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul, 2004, Joinville. Anais do SULMAT 2004, 2004. Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio magnético.
2. MONTEDO, O. R. K.; BERTAN, F. M.; REITZ, G. M.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. **Obtenção e caracterização de materiais vitrocerâmicos extrudados.** In: SULMAT 2004 – 2º Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul, 2004, Joinville. Anais do SULMAT 2004, 2004. Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio magnético.
3. MONTEDO, O. R. K.; BERTAN, F. M.; REITZ, G. M.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. **Processamento e caracterização de materiais vitrocerâmicos do sistema LZSA reforçados com partículas de  $ZrSiO_4$  obtidos por extrusão.** In: 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2004, Curitiba, PR. Anais do 48º CBC, 2004. Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio magnético.
4. MONTEDO, O. R. K.; BERTAN, F. M.; OLIVEIRA, A. P. N.; KLEIN, A. N. **Caracterização de precursores vitrocerâmicos do sistema LZSA.** In: 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2004, Curitiba, PR. Anais do 48º CBC, 2004. Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio magnético.
5. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; BERTAN, F. M.; REITZ, G. M.; HOTZA, D. **Extruded LZS Glass-Ceramic Materials.** In: QUALICER 2004 - VIII World Congress on Ceramic Tile Quality, 2004, Castellón/Spain. QUALICER 2004 - VIII World Congress on Ceramic Tile Quality, 2004, v. III, p.15 – 18, Referências adicionais: Espanha/Inglês. Meio de divulgação: Impresso. Home page: [www.qualicer.org](http://www.qualicer.org).

6. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; KLEIN, A. N. **ZrSiO<sub>4</sub> Particulate-Reinforced LZSA Glass-Ceramic Matrix Composite as Coating for Porcelainized Stoneware Tiles**. In: QUALICER 2004 - VIII World Congress on Ceramic Tile Quality, 2004, Castellón/Spain. VIII World Congress on Ceramic Tile Quality, 2004, v. III, p.7 – 9. Referências adicionais: Espanha/Inglês. Meio de divulgação: Impresso. Home page: [www.qualicer.org](http://www.qualicer.org).
7. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; KLEIN, A. N.; CASAGRANDE, M. **Esmalte Vitrocerâmico para Porcelanato**. In: SULMAT 2002 - Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul, 2002, Joinville. Anais do SULMAT 2002, 2002, p.143 – 149. Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio magnético.
8. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; KLEIN, A. N. **Vidriados vitrocerâmicos delgados para gres porcelánico**. In: QUALICER 2002, 2002, Castellon/Spain. VII° World Congress on Ceramic Tile Quality - Qualicer 2002, 2002, v. III, p.189 – 192. Referências adicionais: Espanha/Espanhol. Meio de divulgação: Impresso.

#### *Resumos Publicados em Anais de Congressos*

1. MONTEDO, O. R. K.; GIASSI, L.; FREDEL, M.; OLIVEIRA, A. P. N. **Caracterização, processamento e propriedades de vitrocerâmicos do sistema LZSA obtidos por moldagem por injeção**. In: 48° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2004, Curitiba, PR. Anais do 48° CBC, 2004. Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio magnético.
2. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; KLEIN, A. N.; HOTZA, D. **Preparação e caracterização de compósitos vitrocerâmicos do sistema LZSA reforçados com partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e ZrSiO<sub>4</sub>**. In: 48° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2004, Curitiba, PR. Anais do 48° CBC, 2004. Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio magnético.
3. MONTEDO, O. R. K.; BERTAN, F. M.; OLIVEIRA, A. P. N.; KLEIN, A. N. **Projeto, preparação e caracterização de esmaltes vitrocerâmicos do sistema LZSA reforçados com partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e ZrSiO<sub>4</sub> de elevado desempenho**. In: 48° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2004, Curitiba, PR. Anais do 48° CBC, 2004. Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio magnético.

4. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; LEONELLI, C.; SILIGARDI, C.; HOTZA, D.; KLEIN, A. N.; MANFREDINI, T. **Obtainment and characterization of high performance glass-ceramic materials belonging to the LZSA system.** In: 105th Annual Meeting and Exposition of the American Ceramic Society, 2003, Nashville, EUA. Proceedings of the 105th ACerS Meeting, 2003, v. V, p.1 – 1. Referências adicionais: Estados Unidos/Inglês. Meio de divulgação: Impresso.
5. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D.; KLEIN, A. N. **Aplicação de Camada Protetiva, em Gres Porcelanato, de Compósito Baseado em Vitrocerâmico do Sistema LZSA.** In: XV CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2002, Natal - RN. Anais do XV CBECIMAT, 2002, v. V, 107 p. Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso.
6. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. **Obtenção de Materiais Vitrocerâmicos por Extrusão.** In: XV CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2002, Natal - RN. Anais do XV CBECIMAT, 2002. Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso.
7. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; KLEIN, A. N. **Design, characterization and preparation of glass-ceramic glazes belonging to the LZSA glass system.** In: Third international Latin-American conference on powder technology, 2001, Florianópolis. Third international Latin-American conference on powder technology, 2001, p. 124 – 124. Referências adicionais: Brasil/Inglês. Meio de divulgação: Impresso.

Além disso, os seguintes trabalhos relacionados a outros temas foram publicados:

***Trabalhos Completos Publicados em Anais de Congressos***

1. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D.; BERTAN, F. M.; PICCOLI, R. **Obtainment of Ceramic Pigments from Industrial Steel Wastes.** In: QUALICER 2004 - VIII World Congress on Ceramic Tile Quality, 2004, Castellón/Spain. QUALICER 2004 - VIII World Congress on Ceramic Tile Quality, 2004, v. III, p.11 – 13. Referências adicionais: Espanha/Inglês. Meio de divulgação: Impresso, Home page: [www.qualicer.org](http://www.qualicer.org).

2. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D.; CASAGRANDE, M. **Reciclagem de Chamote em Massa Cerâmica de Pavimento Gresificado**. In: SULMAT 2002 - Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul, 2002, Joinville. Anais do SULMAT 2002, 2002, p.97 – 105. Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio magnético.

*Resumos Publicados em Anais de Congressos*

1. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; NONI JR, A.; HOTZA, D. **Mixture design applied to the assessment of deflocculation behavior of ceramic suspensions of clay, quartz and feldspar**. In: 105th Annual Meeting and Exposition of the American Ceramic Society, 2003, Nashville - USA. Proceedings of the 105th ACerS Meeting, 2003, v.v. S17, p.1 – 1. Referências adicionais: Estados Unidos/Inglês. Meio de divulgação: Impresso.

2. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D.; REITZ, G. M.; BERTAN, F. M.; PICCOLI, R. **Síntese de pigmentos baseados em óxido de ferro a partir de carepa de aciaria**. In: 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2003, João Pessoa, PB. Anais do 47º CBC, 2003, v.4, p.1 – 1. Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso.

3. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D.; BERTAN, F. M.; REITZ, G. M.; PICCOLI, R. **Utilização de pó de aciaria em massa de cerâmica vermelha**. In: 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2003, João Pessoa, PB. Anais do 47º CBC, 2003, v.5, p.1 – 1. Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso.

4. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D.; PEREIRA, F. R.; CASAGRANDE, M.; SEGADAES, A. M.; LABRINCHA, J. A. **Reaproveitamento de Resíduo de Processo Industrial de Revestimentos Cerâmicos para Massa de Pavimentos Cerâmicos**. In: XV CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2002, Natal - RN. Anais do XV CBECIMAT, 2002. Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso.

5. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; GOMES, V.; PICCOLI, R.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A.; SEGADAES, A. M. **Resíduo de Anodização de Alumínio como Matéria-Prima para a Indústria Cerâmica**. In: XV CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2002, Natal, RN. Anais do XV CBECIMAT, 2002. Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio magnético.

### *Trabalhos Completos Publicados em Periódicos Científicos*

1. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; BERTAN, F. M.; REITZ, G. M.; SILIGARDI, C.; HOTZA, D. **Extruded LZS Glass-Ceramics**. Am. Cer. Soc. Bul. EUA: p.9201-9206, 2004. Referências adicionais: EUA/Inglês. Meio de divulgação: [www.ceramicbulletin.org](http://www.ceramicbulletin.org).
2. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; GOMES, V.; PICCOLI, R.; HOTZA, D.; PEREIRA, F. R. **Aluminum Rich Sludge as Raw Material for the Ceramic Industry**. Interceram. Alemanha: v.52, n.1, p.44 - 46, 2003. Referências adicionais: Alemanha/Inglês. Meio de divulgação: Impresso.
3. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; REITZ, G. M.; BERTAN, F. M.; PICCOLI, R.; HOTZA, D. **Utilização de Pó de Aciaria em Massa de Cerâmica Vermelha**. Cerâmica Industrial. São Paulo: v.8, n.5/6, p.14 - 17, 2003. Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: [www.abceram.org.br](http://www.abceram.org.br).
4. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D.; PICCOLI, R.; GOMES, V.; LABRINCHA, J. A.; SEGADAES, A. M. **Resíduo de Anodização de Alumínio como Matéria-Prima para a Indústria Cerâmica**. Cerâmica Informação. São Paulo: v.23, n. jul/ago, p. 48 - 50, 2002. Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso.
5. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; PIZETTE, J.; CASAGRANDE, M. **Matérias-primas empregadas na fabricação de tijolos e blocos de construção: Características e influência sobre as propriedades do produto final**. Cerâmica Informação. Brasil: v.10, p.57 - 65, 2000. Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso.

### *Patentes*

1. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D.; CASAGRANDE, M. **Reaproveitamento de resíduo sólido cerâmico do processo de queima de placas cerâmicas**, 2003. Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso. Depósito de patente número: PI 0301850-4.
2. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; MACHADO, R. A. F.; POKRYWIECKI, J. C.; CHECCHINATO, F.; LOPES, C. N. **Recobrimento polimérico para aplicação em telhas, tijolos e revestimentos cerâmicos**, 2003. Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso. Depósito de patente número: PI 0301849-0.

3. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; SPINELLI, A.; PICCOLI, R. **Síntese do pigmento de óxido de ferro encapsulado em matriz de sílica amorfa**, 2003. Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso. Depósito de patente número: PI 0301848-2.