

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

FERNANDO MARCO BERTAN

EXTRUSÃO DE MATERIAL VITROCERÂMICO
DO SISTEMA LZSA REFORÇADO COM PARTÍCULAS
DE $ZrSiO_4$

FLORIANÓPOLIS, SETEMBRO/2006

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

FERNANDO MARCO BERTAN

**EXTRUSÃO DE MATERIAL VITROCERÂMICO
DO SISTEMA LZSA REFORÇADO COM PARTÍCULAS
DE $ZrSiO_4$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do grau de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira

FLORIANÓPOLIS, SETEMBRO/2006

**EXTRUSÃO DE MATERIAL VITROCERÂMICO DO SISTEMA LZSA
REFORÇADO COM PARTICULAS DE $ZrSiO_4$**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre 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 da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes De Oliveira
Orientador, EMC/UFSC

Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo
Co-orientador, SENAI/CTCmat

Profa. Dra. Ana Maria Maliska
Coordenadora, PGMAT/UFSC

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Dachamir Hotza
Presidente, EQA/UFSC

Prof. Dr. Carlos Renato Rambo
EQA/UFSC

Prof. Dr. Sivaldo Leite Correia
EMC/UDESC - Joinville

Ficha Catalográfica

BERTAN, Fernando Marco.

Processamento e caracterização de material vitrocerâmico do sistema LZSA reforçado com partículas de $ZrSiO_4$. Florianópolis, UFSC, Programa de pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, 2006.

Xix, 104 p.

Dissertação: Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira

1. Materiais cerâmicos 2. Materiais vitrocerâmicos 3. Extrusão.

I. Universidade Federal de Santa Catarina

II. Título

A minha família, em especial à Zuleide e à Cristina

Agradecimentos

Aos orientadores, Antonio Pedro Novaes de Oliveira e Oscar Rubem Klegues Montedo, pela atenção e incentivo na busca do conhecimento.

Ao SENAI/CTCmat, na pessoa do diretor Sr. Sílvio Bitencourt da Silva, por oferecer a estrutura necessária à realização deste trabalho.

Aos colegas Rosaura Piccoli, Gian Mateus Reitz e Lorenzo Neckel, pela atenção e contribuição na realização do trabalho.

A todos os amigos e colaboradores do SENAI/CTCmat, que direta ou indiretamente contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional.

A Deus, por nos dar a vida e, cuja presença, se traduz na força que nos mantém persistentes na busca de nossos objetivos.

Aos meus pais, que me dedicam apoio, amor e confiança e se fazem presentes em todos os momentos da minha vida.

A minha noiva, Cristina Gabriel Guollo, pelo amor compreensão e apoio.

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

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
1.1 PROBLEMA E JUSTIFICATIVA.....	17
1.2 OBJETIVOS.....	19
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
2.1 VIDROS.....	21
2.1.1 Transição vítrea.....	22
2.1.2 Importância da velocidade de resfriamento.....	24
2.1.3 Devitrificação ou cristalização do vidro.....	25
2.1.3.1 Cristalização.....	25
2.1.3.2 Nucleação.....	26
2.1.3.3 Nucleação homogênea.....	26
2.1.3.4 Nucleação heterogênea.....	29
2.1.3.5 Crescimento dos cristais.....	30
2.1.3.6 Considerações cinéticas sobre a formação do vidro.....	32
2.1.3.7 Devitrificação controlada (cristalização).....	33
2.2 VITROCERÂMICOS.....	34
2.3 EXTRUSÃO.....	37
2.3.1 Fieira (conjunto canhão/boquilha).....	41
2.3.2 Defeitos do processo de extrusão.....	42
2.4 SINTERIZAÇÃO.....	43
2.5 MATERIAIS COMPÓSITOS.....	46
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	48
3.1 DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE $ZrSiO_4$ ADICIONADA À FRITA LZSA.....	49
3.1.1 Obtenção e caracterização das matérias-primas.....	49
3.1.2 Processamento das matérias-primas.....	50
3.1.3 Obtenção das composições.....	50
3.1.4 Obtenção dos corpos de prova.....	51
3.1.5 Sinterização do material.....	51

3.1.6 Técnicas de caracterização empregadas.....	51
3.1.7 Critérios para a escolha da composição otimizada.....	55
3.2 OBTENÇÃO DO MATERIAL EXTRUDADO.....	56
3.2.1 Determinação da quantidade de bentonita.....	56
3.2.2 Determinação dos parâmetros de extrusão.....	57
3.3 CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO G7.....	58
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL EXTRUDADO.....	58
3.4.1 Estudo da secagem.....	58
3.4.2 Sinterização do material extrudado.....	58
3.5 Técnicas de caracterização empregadas.....	59
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
4.1 DEFINIÇÃO DA QUANTIDADE DE $ZrSiO_4$ ADICIONADA À MATRIZ VITROCERÂMICA.....	61
4.1.1 Avaliação do comportamento térmico.....	62
4.1.2 Avaliação da resistência à abrasão profunda, porosidade e microestrutura.....	64
4.2 OBTENÇÃO DO MATERIAL EXTRUDADO.....	68
4.2.1 Determinação da quantidade de bentonita.....	69
4.2.2 Determinação dos parâmetros de extrusão.....	70
4.3 CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO G7.....	77
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL EXTRUDADO.....	80
4.4.1 Estudo da secagem.....	80
4.4.1.1 Umidade do material após a extrusão.....	81
4.4.1.2 Secagem.....	81
4.4.1.3 Densidade aparente (D_{ap}) a seco.....	82
4.4.1.4 Módulo de resistência à flexão (a seco).....	83
4.4.2 Sinterização do material extrudado.....	83
4.4.2.1 Tratamento térmico.....	85
5 CONCLUSÕES.....	95
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	97

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98
8 TRABALHOS PUBLICADOS NO PERÍODO.....	102
8.1 TRABALHOS COMPLETOS EM ANAIS DE EVENTOS.....	102
8.2 TRABALHOS COMPLETOS EM PERIÓDICOS.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composições químicas das matérias-primas utilizadas.....	49
Tabela 2 - Composições preparadas a partir da frita e do $ZrSiO_4$	51
Tabela 3 - Composições preparadas a partir da composição G e da bentonita.....	56
Tabela 4 - Índice de plasticidade das composições.....	57
Tabela 5 - Resistência à abrasão profunda, porosidade total, MRF e Microdureza de cada uma das composições tratadas termicamente próximas ao ponto de máxima RL.....	65
Tabela 6 - Comparativo entre a composição química da G7 com às matérias-primas individuais.....	78
Tabela 7 - Umidade, retração de secagem, densidade aparente a seco e MRF da composição G7 e das argilas A, B e C.....	80
Tabela 8 - Densidade relativa; resistência à abrasão profunda e módulo de resistência à flexão da composição G7.....	86
Tabela 9 - Características e propriedades do material compósito obtido por extrusão e posterior sinterização (1150°C/10 min) comparados com outros materiais.....	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da variação de volume específico de uma massa fixa de um determinado material em função da temperatura (PAUL, 1982).....	22
Figura 2 - Representação esquemática das moléculas de um material passando do estado líquido, desorganizado, para o estado sólido cristalino, organizado.....	23
Figura 3 - Representação da variação de volume específico de uma massa fixa de um determinado material em função da temperatura (AKERMAN, 2000).....	25
Figura 4 - Energia livre do núcleo em função do seu raio (NAVARRO, 1991).....	28
Figura 5 - Velocidade de nucleação e crescimento dos cristais em função da temperatura (NAVARRO, 1991).....	30
Figura 6 - Máxima velocidade de nucleação e máxima velocidade de crescimento dos cristais em função da temperatura.....	34
Figura 7 - Corte de uma extrusora de dupla hélice, com o respectivo gráfico de pressões exercidas no seu interior e a identificação das diferentes zonas (REED, 1995).....	39
Figura 8 - Variação da pressão de extrusão e da potência exercida pelo motor em função do teor de umidade, para uma massa mais plástica e para outra menos plástica (RIBEIRO et al, 2003).....	40
Figura 9 - Representação esquemática de dois diferentes tipos de moldes (RIBEIRO et al, 2003).....	42
Figura 10 - Representação esquemática das esferas em contato para sinterização (GERMAN, 1996).....	45
Figura 11 - Classificação para os vários tipos de compósitos.....	47
Figura 12 - Aparato utilizado para a determinação da densidade aparente.....	52
Figura 13 - Haste utilizada para imersão da amostra no mercúrio.....	52
Figura 14 - Distribuição granulométrica da frita LZSA.....	62
Figura 15 - Distribuição granulométrica do $ZrSiO_4$	62
Figura 16 - Gráfico de análise térmica diferencial das composições estudadas.....	63
Figura 17 - Curvas de retração térmica linear das composições: ♦ A; † B; ? C; x D; o E; • F; + G; • H.....	64
Figura 18 - Micrografias obtidas por MEV (SE) de amostras das composições A, B, C, D,	

E, F, G e H tratadas termicamente por 10 min (atacadas com HF a 2% por 25s), com aumento de 1500 x.....	67
Figura 18 - Micrografias obtidas por MEV (SE) de amostras das composições A, B, C, D, E, F, G e H tratadas termicamente por 10 min (atacadas com HF a 2% por 25s), com aumento de 1500 x (continuação).....	68
Figura 19 - Avaliação do material extrudado realizada por microscópio ótico: A, B, C e D: superfície; E e F: centro, aumento 20 x.....	71
<i>Figura 20</i> - <i>Desenho esquemático do conjunto canhão/boquilha da extrusora</i>	73
Figura 21 - Desenho esquemático do conjunto canhão/boquilha da extrusora Projetado.....	74
Figura 22 - Avaliação realizada por microscópio ótico na superfície do material com aumento de 20 x.....	75
Figura 23 - Processo de extrusão da composição G7.....	76
Figura 24 - Micrografia referente a região central do material (G7). Aumento: 230 x em microscópio ótico.....	77
Figura 25 - Distribuição de tamanho de partículas da composição G7.....	79
Figura 26 - Análise térmica diferencial da composição G7.....	79
Figura 27 - Retração de secagem: G7; A: argila A; B: argila B e C: argila C.....	82
Figura 28 - Derivada primeira da curva de retração de secagem: G7; A: argila A; B: argila B e C: argila C.....	82
Figura 29 - Retração de térmica linear da composição G7.....	84
Figura 30 - Densidade relativa da composição G7.....	84
Figura 31 - Micrografias da superfície de fratura da composição G7 tratada termicamente a temperatura de 1125°C; A: 10, B: 20, C: 30 e D: 60 min (aumento de 400 x) sem ataque.....	87
Figura 32 - Micrografias referentes a superfície de fratura da composição G7 tratada termicamente: A: 1150°C por 10 min; B: 1150°C por 30 min; C: 1175°C por 10 min e D: 1175°C por 30 min, (aumento de 400 x) sem ataque.....	88
Figura 33 - Micrografias de amostras da composição G7 tratadas termicamente: A:	

1125°C por 10 min; B: 1150°C por 10 min; C: 1175°C por 10 min e D: 1175°C por 60 min, (aumento de 3000 x) atacadas com HF a 2% por 25s.....	89
Figura 34 - Análise química realizada por EDS da região clara.....	90
Figura 35 - Análise química realizada por EDS da região escura.....	90
Figura 36 - Difractogramas de amostras em pó da composição G7 tratadas termicamente à 1125°C por 10, 20, 30 e 60 min; Z: ZrSiO ₄ ; E: espodumênio-β; Zo: Z ₂ O; M: metassilicato de lítio.....	90
Figura 37 - Difractogramas da composição G7 tratadas termicamente: A: 1125°C por 10 min; B: 1150°C por 10 min; C: 1175°C por 10 min e D: 1175°C por 60 min; Z: ZrSiO ₄ ; E: espodumênio-β; Zo: Z ₂ O; M: metassilicato de lítio.....	91
Figura 38 - Desenho esquemático da curva de tratamento térmico realizado.....	93

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA	Absorção d' Água
Abp	Abrasão Profunda
AD	Análise Dilatométrica
AQ	Análise Química
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATD	Análise Térmica Diferencial
CET	Coefficiente de Expansão Térmica
D _{ap}	Densidade Aparente
D _{real}	Densidade Real
D _{rel}	Densidade Relativa
DRX	Difração de Raios X
MRF	Módulo de Resistência à Flexão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Min	Minuto
RL%	Retração Linear
RQ	Resistência Química
T _c	Temperatura de Cristalização
T _f	Temperatura de Fusão
T _g	Temperatura de Transição Vítrea

RESUMO

Vitrocerâmicos são sólidos policristalinos que contém, normalmente, uma fase vítrea residual e que se obtêm por fusão e solidificação de composições vítreas inorgânicas suscetíveis à cristalização controlada. Dentre as várias formas de processamento conhecidas, a tecnologia do pó tem crescido bastante nos últimos anos e, em especial, a extrusão tem apresentado um grande potencial de aplicação. Entretanto, os pós de vidros não apresentam plasticidade que é um fator decisivo para o processo de extrusão e interfere diretamente na qualidade final dos produtos extrudados. A utilização de plastificantes orgânicos pode acarretar, durante a extração do mesmo na etapa de tratamento térmico, no aparecimento de defeitos como porosidade interna, trincas, etc. Uma alternativa viável seria a utilização de um plastificante inorgânico, como por exemplo, uma bentonita. Por outro lado, para algumas aplicações o desempenho mecânico dos vitrocerâmicos não é adequado, podendo-se inserir partículas de reforço como o $ZrSiO_4$ para obter um compósito com propriedades mecânicas melhoradas. Desta forma, o objetivo deste trabalho é o processamento e caracterização de um material compósito por extrusão, formado por um vitrocerâmico do sistema LZSA ($Li_2O-ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$) como matriz e partículas cristalinas de $ZrSiO_4$ como reforço, utilizando uma bentonita como plastificante. Para esta finalidade, compósitos foram formulados e preparados a partir do pó de vidro LZSA e do $ZrSiO_4$. Os compósitos foram caracterizados sob o ponto de vista das propriedades físicas e mecânicas. A composição G contendo 60 % de partículas de $ZrSiO_4$ foi selecionada, pois apresentou bons resultados de resistência à flexão (190 MPa) e à abrasão profunda (51 mm^3). Novas composições foram preparadas adicionado-se diferentes quantidades de bentonita a composição G. A composição G7 foi selecionada por apresentar o maior índice de plasticidade com 7% em peso de bentonita que permitiu a extrusão do material. O material extrudado foi sinterizado a 1150°C por 10 min e os resultados mostraram que a retração térmica linear, a resistência à abrasão profunda e o módulo de resistência à flexão foram de 14%, 51 mm^3 e 220 MPa, respectivamente. Finalmente, pode-se concluir que o processo de extrusão pode ser usado com eficiência para a obtenção de vitrocerâmicos do sistema LZSA reforçado com partículas de $ZrSiO_4$ para inúmeras aplicações.

ABSTRACT

Glass-ceramics materials are polycrystalline solids containing residual glass phase, prepared by melting glass and forming it into products that are subjected to controlled crystallization. Among the several known-processing techniques the powder technology has been, in the last years, the most investigated particularly extrusion of powder mixtures since it shows great application potential. However, glass powders does not shows any plasticity that is a decisive factor for the extrusion process since it directly interferes on the quality of final products. On the other hand, addition of organic binders can originates, during its extraction in the heat-treatment step, some defects such as internal porosity, cracks, etc. In this case, a viable alternative would be the use of an inorganic binder like a bentonite. Even so, for some applications the glass-ceramic performance is not suitable so that the addition of reinforcing particles among them zircon (ZrSiO_4) can be an additional alternative to obtain composite materials with improved mechanical properties. Thus, this work has as main objective to characterize a ZrSiO_4 particulate-reinforced LZSA ($\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) glass-ceramic matrix composite added with bentonite as binder and formed by extrusion. With this finality, some composites were formulated and prepared from powdered LZSA glass and zircon. The glass batches and composites were then characterized on the point of view of their typical physical/mechanical and chemical properties. Composition G with 60-wt% ZrSiO_4 was selected since it showed the best results in terms of bending strength (190 MPa) and deep abrasion resistance (51 mm^3). Composition G7 with 7-wt% bentonite was selected for ulterior studies since it showed the highest plasticity index generating consequently good billets after extrusion process. In this last case, the extruded samples, after sintering at 1150°C for 10 min, showed a linear thermal shrinkage of about 14% and deep abrasion resistance and bending strength of about 51 mm^3 and 220 MPa, respectively. Finally, it can be concluded that the extrusion process can be used as an effective tool for evaluating and obtaining ZrSiO_4 particulate-reinforced LZSA glass-ceramic matrix composites with optimized properties for a number of applications.

1 INTRODUÇÃO

1.1 PROBLEMA E JUSTIFICATIVA

A necessidade por parte do mercado de novos produtos que apresentem propriedades cada vez melhores, tem estimulado extraordinariamente a investigação focada na aplicação de materiais com propriedades interessantes e de baixo custo. Este interesse aumenta quando existe a possibilidade de produzir estes produtos mediante a aplicação das tecnologias já existentes.

Os vitrocerâmicos são materiais relativamente novos usados especialmente por suas excepcionais características, tais como alta resistência à flexão, à abrasão e ao risco; elevada dureza; ampla faixa de coeficientes de expansão térmica, podendo alcançar valores negativos e conferindo resistência ao choque térmico; alta resistência química (dependendo fortemente da composição química); etc. Estas características dependem, basicamente, da natureza, do tamanho e da distribuição dos cristais formados e também da fase vítrea residual (STRNAD, 1986a). A natureza das fases cristalinas formadas e também, deste modo, as propriedades finais, podem ser controladas modificando-se a composição inicial do vidro precursor e os parâmetros relativos ao tratamento térmico.

Os materiais vitrocerâmicos encontram grande aplicação, desde distintas áreas de engenharia como em alguns usos domésticos. Esses materiais são interessantes não somente por suas excelentes propriedades, mas também porque o processo de produção envolve o consumo de matérias-primas de baixo custo, com possibilidade de reaproveitamento de rejeitos, como por exemplo, resíduos industriais, tais como escórias siderúrgicas, resíduos da produção de vidros, cinzas volantes, entre outras fontes de matérias-primas (rejeitos de outros processos) que podem ser transformados em produtos com propriedades superiores (KNIESS, 2002). Deste modo, um ilimitado número de materiais vitrocerâmicos podem ser preparados, com o propósito de se obter várias combinações de propriedades para atender as mais diferenciadas aplicações.

A fabricação de materiais vitrocerâmicos consiste na preparação de componentes de vidro monolíticos, mediante a aplicação das mesmas tecnologias utilizadas na fabricação de vidros, e posterior cristalização (Mc MILLAN, 1979; SIMMONS, 1982). Entretanto, esta tecnologia requer grandes investimentos e somente pode ser justificada para grandes volumes de produção (RABINOVICH, 1985). Uma alternativa viável seria a produção de materiais

vitrocerâmicos processados a partir do pó e consolidados por sinterização, já que é possível a utilização dos mesmos equipamentos de uma planta de cerâmica tradicional para a produção de componentes com geometria complexa. Esta tecnologia foi desenvolvida nos Estados Unidos da América (MILLER, 1975), Rússia (TAKHER, 1977), Suécia e Israel (RABINOVICH, 1985). O processo envolve as seguintes etapas básicas: (a) fusão do vidro e seu resfriamento; (b) pulverização; (c) conformação por meio de tecnologia cerâmica (prensagem uniaxial, extrusão, colagem de suspensão cerâmica, etc.); (d) sinterização para consolidação e cristalização.

Nos últimos anos, tem crescido a importância tecnológica dessa nova classe de vitrocerâmicos, obtidos por sinterização e cristalização controlada de pós do vidro precursor. Oliveira (1997) estudou um material vitrocerâmico pertencente ao sistema LZS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$) e processado a partir do pó, cujas características e propriedades encontradas são iguais ou superiores aos materiais comparados, que foram ensaiados nas mesmas condições, especialmente em relação a resistência à abrasão profunda e à flexão. As propriedades apresentadas por este sistema são devido às fases cristalinas formadas: silicato de zircônio (ZrSiO_4) e dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

Montedo (2005) modificou o sistema LZS, substituindo parcialmente a zircônia por alumina e obtendo, assim, o sistema LZSA ($\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$) que apresenta menor CET (Coeficiente de Expansão Térmica) que o sistema LZS. Os estudos realizados por Montedo (2005) mostraram ainda que é possível melhorar as propriedades mecânicas do novo sistema (resistência à abrasão profunda e à flexão), adicionando partículas de silicato de zircônio como reforço.

Na tecnologia do pó uma das técnicas de processamento que pode ser empregada para a produção de materiais vitrocerâmicos a partir do pó e que é objeto de estudo deste trabalho é a extrusão. A extrusão é uma técnica de conformação muito produtiva, que é usada para a produção em massa de produtos que variam de grandes dimensões, podendo pesar mais de uma tonelada, até produtos pequenos que pesam somente alguns gramas. As composições extrudadas incluem cerâmicas oxidadas e cerâmicas não-oxidadas tais como carbetos e nitretos. Os materiais de construção tradicionais como tijolos e telhas, os refratários (tubos de proteção dos termopares), isoladores elétricos de porcelana, substratos magnéticos e eletrônicos, tubos cerâmicos transparentes para lâmpadas, entre outros, são produzidos por extrusão. Os substratos podem ser extrudados em uma espessura menor que um milímetro, podendo-se obter peças com geometria complexa e de baixo custo de produção (REED, 1995).

A plasticidade, propriedade que os materiais vítreos não apresentam, é a capacidade de um material para ser deformado sem ruptura pela ação de uma força e de reter, posteriormente, a deformação alcançada quando esta força é eliminada (BARBA, 1997). Esta propriedade é um fator decisivo para o processo de extrusão e interfere diretamente na qualidade final dos produtos extrudados. Para promover a plasticidade em uma massa cerâmica, podem ser usados plastificantes orgânicos e inorgânicos. No entanto, a utilização de plastificantes orgânicos pode tornar o processo oneroso, devido à necessidade de extração do mesmo durante a etapa de tratamento térmico, que levaria a ciclos longos. Além disso, há a possibilidade de aparecimento de defeitos como porosidade interna e trincas, pela decomposição dos resíduos de carbono. Uma das alternativas encontradas para solucionar este problema seria a utilização de um plastificante inorgânico, como a bentonita, que faria parte da composição final do material. Um fato positivo é que os óxidos presentes na composição química da bentonita se assemelham aos do sistema vitrocerâmico que se pretende trabalhar.

Neste contexto, uma composição vitrocerâmica do sistema LZSA, foi selecionada para obter um material compósito por extrusão, visando melhorar suas propriedades de resistências à abrasão, à flexão e química por meio da adição de partículas de $ZrSiO_4$. O $ZrSiO_4$ foi selecionado por formar uma boa interface com a matriz vitrocerâmica, possuir elevada resistência à abrasão além da elevada resistência química e CET relativamente baixo (MONTEDO, 2005).

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral obter materiais vitrocerâmicos do sistema LZSA reforçados com partículas de $ZrSiO_4$ e conformados por extrusão, utilizando uma bentonita como plastificante. Para tanto, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Definir qual a quantidade adequada de $ZrSiO_4$ a ser adicionada à frita do sistema LZSA para obter uma composição que apresente maior resistência à abrasão profunda;
- Determinar a quantidade de bentonita a ser adicionada ao compósito definido anteriormente, para obter uma massa capaz de ser extrudada sem defeitos aparentes;
- Estudar o comportamento do material durante e após o processo de extrusão;

- Avaliar a evolução da retração térmica linear e da densidade relativa do material sinterizado em função da temperatura;
- Caracterizar o material extrudado, sob o ponto de vista de suas propriedades térmicas, mecânicas, físicas e químicas, bem como do ponto de vista microestrutural.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 VIDROS

A definição tradicional de vidros considera que eles são obtidos a partir da fusão de produtos sólidos inorgânicos resfriados em condições que impediram sua cristalização, (NAVARRO, 1991, PAUL, 1982). Sob a ampla denominação genérica de vidros ou de corpos vítreos está compreendida grande variedade de substâncias que, embora à temperatura ambiente tenham a aparência de corpos sólidos, proporcionada por sua rigidez mecânica, não podem ser consideradas como tais, já que necessitam de uma estrutura cristalina que caracteriza e define o estado sólido. Se pela estabilidade de sua forma os vidros podem assimilar-se aos sólidos, do ponto de vista estrutural, suas semelhanças são muito menos evidentes. Se por um lado este fato constitui uma limitação para incluir os vidros entre os sólidos, por outro é insuficiente para aceitá-los como líquidos, ainda que se possa justificar a designação de líquidos de viscosidade infinita, que em muitas vezes é aplicado (NAVARRO, 1991). A dificuldade para se enquadrar adequadamente os corpos vítreos dentro de um dos três estados de agregação da matéria deu lugar a se pensar em integrá-los em um quarto estado de agregação: o estado vítreo. Esta sugestão, entretanto, nunca chegou a ter uma aceitação generalizada.

Alguns autores consideram que o vidro é um sólido não cristalino, ou um sólido amorfo. Um material é amorfo quando ele não apresenta ordenamento cristalino de longo alcance, isto é, quando não há regularidade dos seus constituintes moleculares em uma escala superior a algumas vezes o tamanho destes grupos (AKERMAN, 2000, VARSHNEYA, 1994). Por exemplo, a distância média entre átomos de silício em sílica vítrea é cerca de 3,6 Å e não há ordem entre estes átomos a distâncias superiores a cerca de 10 Å.

A definição adotada pela ASTM (American Society for Testing and Materials) considera que um vidro é um produto inorgânico fundido, que foi resfriado até um estado rígido sem experimentar cristalização. A dificuldade desta definição é que ela se presta para a maioria dos vidros que conhecemos, como os planos, de embalagem, fibras, etc., porém existem muitos vidros de origem inorgânica, ou formados sem a prévia fusão, sem nenhuma diferença de estrutura ou propriedades dos vidros obtidos a partir de fusão.

Para Akerman (2000), a melhor definição, inclusive porque auxilia a compreender uma série de características e propriedades que o vidro apresenta é: vidro é um sólido, não cristalino, que apresenta o fenômeno de transição vítrea.

2.1.1 Transição vítrea

A Figura 1, a seguir, representa a variação de volume específico de uma massa fixa de um determinado material em função da temperatura.

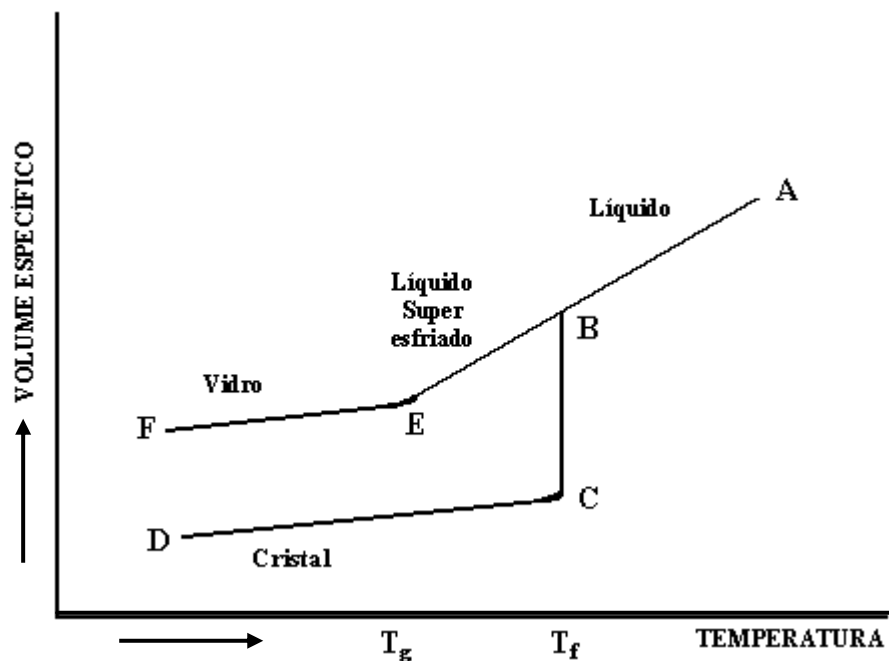


Figura 1 - Representação da variação de volume específico de uma massa fixa de um determinado material em função da temperatura (PAUL, 1982)

A maioria dos materiais possui uma temperatura característica de fusão; por exemplo, 0°C para água, 660°C para o alumínio, -38°C para o mercúrio, e assim por diante. Isto significa que acima de sua temperatura de fusão (T_f) o material estará no estado líquido e abaixo desta, estará no estado sólido.

Observando a Figura 1, no ponto A o material é um líquido estável. À medida que ele se resfria até chegar à temperatura de fusão no ponto B (que neste caso pode ser chamada de temperatura de solidificação) ele se contrai, pois quanto menor a temperatura, menor é a

agitação de suas moléculas e uma mesma massa passa a ocupar um espaço menor, ou seja, aumenta sua densidade. Na temperatura de fusão, há uma enorme redução de volume específico, pois as moléculas que antes estavam livres, desordenadas umas em relação às outras, que é característica do estado líquido, passam a se ordenar na forma de cristais.

A Figura 2 representa esquematicamente as moléculas de um material passando do estado líquido, desorganizado, para o estado sólido cristalino, organizado.

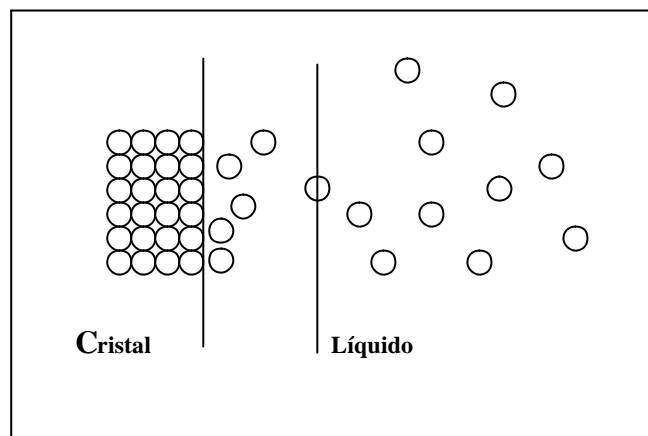


Figura 2 - Representação esquemática das moléculas de um material passando do estado líquido, desorganizado, para o estado sólido cristalino, organizado

Retornando à Figura 1, após a completa cristalização do material, ele se encontra no ponto **C** e uma continuação no resfriamento novamente ocasiona uma redução ainda maior na agitação das suas moléculas, que se traduz em diminuição de volume específico, ou seja, os átomos arranjados na forma de cristais têm menor liberdade de movimento.

Voltando ao ponto **B** e imaginando que o resfriamento esteja sendo feito muito rapidamente e não houve tempo para que as moléculas se deslocassem umas em relação às outras para constituir os cristais, então se obtém um líquido super-resfriado, onde a redução de volume só continua devido à diminuição da agitação térmica, mas ainda sem a possibilidade de cristalização. Como a estabilidade de um líquido super-resfriado é menor que a de sua fase cristalina e termodinamicamente se encontra em um estado metaestável de equilíbrio, basta uma pequena perturbação para que se produza sua cristalização súbita. Neste caso, o calor liberado na cristalização elevaria de novo sua temperatura até alcançar o valor correspondente a T_f e seu resfriamento prosseguiria de acordo com a curva ideal. Aumentando o grau de sub-resfriamento sem a formação de cristais, sua contração continua até que a uma

determinada temperatura aparecerá uma descontinuidade (ponto **E**) na curva, a partir do qual a viscosidade é tão alta que impossibilita qualquer movimentação de moléculas umas em relação às outras e, portanto, a cristalização. A partir deste ponto **E**, o material passa a se comportar semelhantemente ao sólido cristalino, embora continue com a característica de um líquido, isto é, suas moléculas arranjadas ao acaso sem definição (AKERMAN, 2000, NAVARRO, 1991).

A temperatura de transição vítrea (T_g) é justamente este ponto **E**. Abaixo dele o comportamento do material é de um sólido e é o vidro que conhecemos. Acima dele o comportamento é de um líquido. Porém, na passagem por este ponto não houve uma transformação, como a cristalização que ocorre na temperatura de fusão.

Teoricamente, pode-se dizer que é possível existir vidros de qualquer material, bastando que se resfrie suficientemente rápido para tanto. Na prática, porém, não é bem assim, e os materiais que podem vir a constituir vidros são aqueles que possuem a característica de ter uma grande alteração de viscosidade com a mudança de temperatura.

Portanto, resumindo, para se ter um vidro, na sua forma mais “popular” como os de garrafas e de janelas, é necessário antes obter-se um líquido fundido que ao resfriar-se experimenta um aumento de viscosidade tal que resulta em uma transição vítrea.

A primeira observação que se pode fazer observando a Figura 1 é que o vidro ocupa um volume maior que o de um sólido com a mesma composição química, pois suas moléculas estão “desorganizadas”, enquanto que no sólido estão bem organizadas (AKERMAN, 2000).

2.1.2 Importância da velocidade de resfriamento

A importância do processamento térmico, ou história térmica pode ser confirmada quando valores de T_g , obtidos a partir de amostras de um mesmo material, submetidos a diferentes taxas de resfriamento, são comparados. Salmang e Roetger (VOGEL, 1985) mostraram este efeito através da variação de volume específico de vidros, em função da temperatura (Figura 3).

A Figura 3 é semelhante à Figura 1, porém com duas distintas condições de resfriamento: rápido e lento. Nesta figura, pode-se observar que a temperatura de transição vítrea (T_g) na verdade não é um ponto fixo, isto é, compreende um intervalo de temperatura. Dentro deste intervalo, a T_g pode assumir diversos valores de acordo com a velocidade de

resfriamento do material. Isto significa que, na prática, quando ultrapassamos o ponto **B** a partir de **A** e estamos na fase de líquido super-resfriado, existe um início de arranjo dos átomos com os seus vizinhos, porém não há tempo suficiente para formar os cristais. Quando o resfriamento é mais lento, este arranjo pode atingir um número maior deles. De qualquer forma, este rearranjo perde sua mobilidade ao passar pela T_g , sendo que então passa a ser dependente não apenas do material, mas também de sua velocidade de resfriamento.

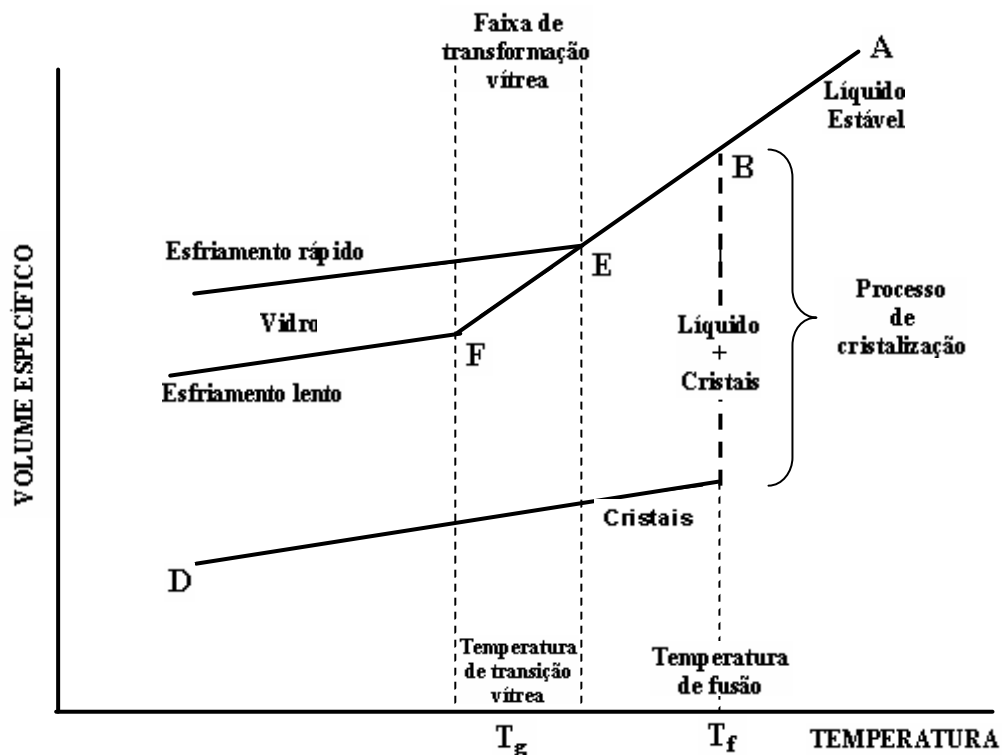


Figura 3 - Representação da variação de volume específico de uma massa fixa de um determinado material em função da temperatura (AKERMAN, 2000)

2.1.3 Devitrificação ou cristalização do vidro

2.1.3.1 Cristalização

A cristalização pode ser definida, de modo geral, como o processo em virtude do qual, a partir de uma fase estruturalmente desordenada, se forma uma fase sólida estável, com uma ordenação geométrica regular (STRNAD, 1986a, NAVARRO, 1991).

Este processo se produz como consequência de uma diminuição da energia do sistema quando um fundido se resfria abaixo de sua temperatura de liquidus. Como as substâncias vítreas se encontram “congeladas” em um estado de sub-resfriamento, com um conteúdo energético maior que o correspondente a seu equilíbrio termodinâmico, podem desenvolver-se, sob condições favoráveis, a formação de espécies cristalinas estáveis. Em tais casos, a cristalização recebe o nome particular de devitrificação, já que constitui um fenômeno que se opõem à própria natureza do vidro.

Os primeiros fundamentos científicos importantes sobre a cristalização de líquidos sub-resfriados foram estabelecidos por Tammann (NAVARRO, 1991), cujos trabalhos manifestaram a existência dos mecanismos principais que governam o processo de devitrificação: a nucleação, ou formação de embriões cristalinos estáveis da nova fase em equilíbrio com o fundido, e o crescimento dos cristais, ou deposição de material sobre os núcleos primários formados.

2.1.3.2 Nucleação

A nucleação pode ser de dois tipos, originando-se a partir dos próprios constituintes do fundido e, neste caso, sendo de mesma composição química da fase cristalina que se desenvolve sobre eles (nucleação homogênea), ou formando-se sobre partículas já existentes de composição diferente do fundido, por exemplo, impurezas, ou sobre interfaces correspondentes às superfícies que limitam o fundido (nucleação heterogênea) (STRNAD, 1986a, NAVARRO, 1991).

2.1.3.3 Nucleação homogênea

A aproximação dos átomos promovida pela diminuição da temperatura conduz à formação de “embriões” em um fundido. Para formação desses embriões é necessária uma acumulação local de componentes que se agrupem de acordo com o princípio de ordenação correspondente a um determinado agrupamento cristalino. Estas condições podem acontecer por efeito de flutuações da composição e temperatura que coincidem, em um dado momento e em um certo elemento de volume, com um número suficiente de moléculas. Ao formar-se a

fase cristalina, tem lugar uma variação da energia livre do sistema, que vem dada por dois termos, um negativo que corresponde à energia de cristalização liberada por unidade de volume ao produzir-se a cristalização e outro, de sinal contrário, que representa o trabalho necessário para a criação de uma nova superfície (NAVARRO, 1991). Supondo que os núcleos que se formem sejam esféricos e de raio r , a variação de energia livre é dada pelo balanço energético:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\rho \cdot r^3 \cdot \Delta G_v + 4\rho \cdot r^2 \sigma \quad (1)$$

Onde σ representa a tensão superficial na interface formada entre o núcleo cristalino e o fundido e ΔG_v representa a energia livre de Gibbs por unidade de volume.

Dependendo do balanço energético anterior, se predominar o valor do primeiro ou do segundo termo, a nucleação estará favorecida ou impedida.

Ao formar-se uma fase cristalina, se produz uma diminuição da energia livre que favorece a estabilidade do embrião; se o raio deste é muito pequeno e, portanto, sua superfície muito grande com respeito ao seu volume, predominará o termo correspondente à energia superficial. Então, como o balanço resulta positivo, a energia livre total do sistema aumentará e o núcleo não será estável. Por isso os núcleos muito pequenos são de vida “curta” e voltam a dissolver-se no fundido. As condições de sobrevivência só se dão quando, estatisticamente, se produza um agrupamento molecular ao acaso suficientemente grande, que permita a formação de um embrião cujo raio seja igual ou superior ao valor crítico que exige sua estabilidade.

Aos embriões estáveis que chegam a esse tamanho se denominam núcleos de cristalização. A partir do momento que o raio dos núcleos alcançam esse valor crítico (Equação 2), predomina o termo correspondente à energia de cristalização, o que conduz a uma diminuição da energia livre total e, em consequência, a um sistema estável (STRNAD, 1986a).

$$r_c = \frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (2)$$

Substituindo a Equação 2, na Equação 1 se obtém a variação máxima de energia livre, que equivale à energia de ativação necessária para vencer a barreira de nucleação. A Figura 4 representa a energia livre resultante durante o processo de nucleação.

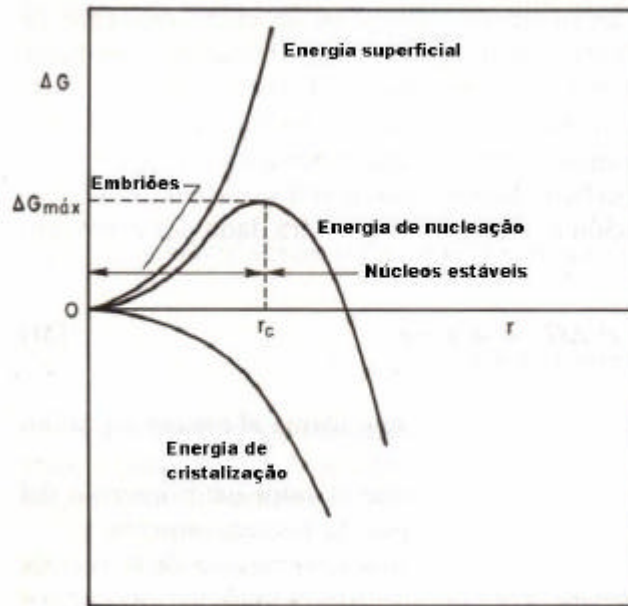


Figura 4 - Energia livre do núcleo em função do seu raio (NAVARRO, 1991)

O processo de nucleação não é só um processo termodinâmico, mas também cinético. A velocidade de nucleação V_N , ou seja, o número de núcleos formados por unidade de volume em unidade de tempo da temperatura T , depende em parte da probabilidade do agrupamento molecular para constituir um núcleo estável e, por outro lado, da energia de ativação para a difusão, E_D , necessária para a movimentação através do fundido dos componentes químicos que requer o núcleo para o seu desenvolvimento:

$$V_N = A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{máx} + E_D}{kT}\right) \quad (3)$$

Na Equação 3, A representa um fator de frequência que indica a probabilidade de que em um dado ponto se encontrem esses componentes.

Quanto maior o grau de subresfriamento, ΔG_v aumenta e $\Delta G_{máx}$ diminui, até que esta magnitude alcança um valor igual ao da energia de ativação para a difusão E_D , e a velocidade de nucleação passa por um máximo. A partir desse momento e continuando a reduzir a temperatura, é E_D o termo que domina o processo e a velocidade de nucleação começa a decrescer (Figura 4).

2.1.3.4 Nucleação heterogênea

Quando na fase fundida existem partículas estranhas à fase nucleante, o trabalho de formação de núcleos experimenta uma modificação apreciável. A pré-existência de superfícies devido à presença de impurezas, bolhas, ou as paredes do recinto em que se encontra contido o fundido, reduzem a energia interfacial σ e, portanto, o valor da variação de energia livre com respeito ao de um processo de nucleação homogênea. O mecanismo da nucleação heterogênea é explicado por um decréscimo na barreira termodinâmica para a nucleação (STRNAD,1986). A influência da fase heterogênea é determinada pelo ângulo de contato θ entre ela e a fase fundida. O valor deste ângulo vem definido pela relação entre as tensões interfaciais das diferentes fases de acordo com a Equação 4:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{HF} - \sigma_{HC}}{\sigma_{CF}} \quad (4)$$

Onde σ_{HF} representa a tensão interfacial entre a heterogeneidade e o fundido; σ_{HC} , a tensão interfacial entre a heterogeneidade e a fase cristalina primária; e σ_{CF} , a tensão interfacial entre a fase cristalina e a fase fundida.

A variação máxima de energia livre para a nucleação em processo de nucleação heterogênea mediante um fator de proporcionalidade f_θ é:

$$(\Delta G_{m\acute{a}x})_{het} = \Delta G_{m\acute{a}x} \cdot f_\theta \quad (5)$$

O valor de f_θ vem dado por:

$$f_\theta = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)}{4} \quad (6)$$

Se existe uma absoluta falta de afinidade entre a heterogeneidade e a fase nucleante, o valor do ângulo de contato será $\theta = 180^\circ$ e resultará $f_\theta = 1$, o que indica que o trabalho de nucleação seria o mesmo necessário em um processo de nucleação homogênea. No outro limite de que a afinidade entre as duas fases fosse ideal, se tenderia $\theta = 0$ e $f_\theta = 0$ e o trabalho de nucleação resultaria também nulo (STRNAD, 1986a).

2.1.3.5 Crescimento dos cristais

Os núcleos de tamanho crítico, formados no vidro por um dos dois processos anteriormente descritos, podem continuar crescendo por sucessiva deposição de material sobre eles até formar cristais propriamente ditos. Este processo de crescimento depende muito mais da probabilidade de transporte dos constituintes químicos até o cristal em desenvolvimento do que da nucleação propriamente dita. A Figura 5 apresenta a variação da velocidade de crescimento e de nucleação em função da temperatura.

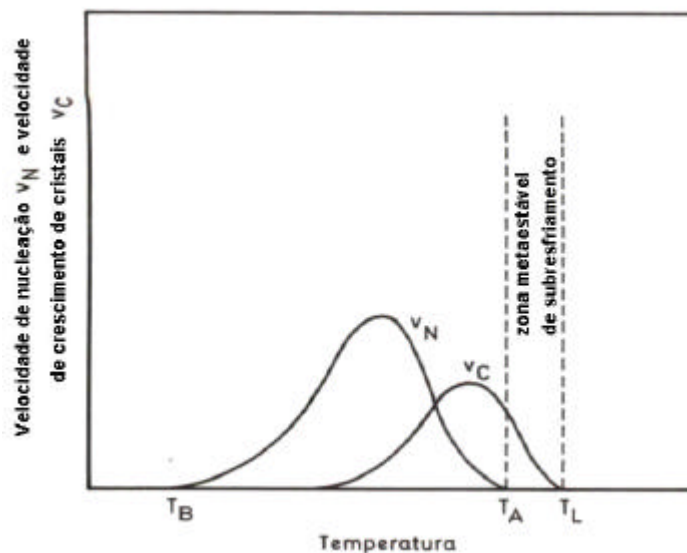


Figura 5 - Velocidade de nucleação e crescimento dos cristais em função da temperatura (NAVARRO, 1991)

A temperaturas elevadas o crescimento é pequeno, como consequência da dificuldade para dissipar do sistema o calor de cristalização liberado, e a temperaturas baixas, que favoreceriam esta liberação, seu crescimento é dificultado pelo contínuo e rápido aumento da viscosidade do vidro, que dificulta a difusão dos elementos constituintes do cristal (NAVARRO, 1991).

A velocidade de crescimento dos cristais, definida como o número de constituintes depositados por unidade de tempo e unidade de superfície sobre um núcleo, vem dada por:

$$V_C = a.A \left[\exp \frac{-E_D}{RT} \right] \left[1 - \exp \frac{-\Delta G}{RT} \right] \quad (7)$$

Onde α representa o crescimento linear do cristal; A , um fator de frequência; E_D , a energia de ativação para a difusão; R , a constante dos gases, e

$$\Delta G = \frac{T_L - T}{T_L} L \quad (8)$$

Sendo $T_L - T$ o grau de subresfriamento; T_L , a temperatura de liquidus, e L , o calor latente molar de fusão.

Considerando o caso de um componente único e expressando a velocidade de crescimento em função de seu coeficiente de difusão:

$$D = a^2 A \cdot \exp \left[\frac{-E_D}{RT} \right] \quad (9)$$

Se obtém:

$$V_C = \frac{D}{a} \left[1 - \exp - \left(\frac{T_L - T}{R.T_L.T} L \right) \right] \quad (10)$$

O ponto máximo das curvas de velocidade de nucleação e de velocidade de crescimento de cristais não são coincidentes, nem tão pouco seu início. A velocidade de nucleação se situa em geral a temperaturas mais baixas que a de crescimento de cristais.

A cinética com que transcorrem ambos processos influi sobre o resultado final da cristalização. Se o resfriamento é feito com rapidez nas imediações da temperatura a que corresponde a velocidade máxima de nucleação e com lentidão no intervalo em que é máximo o crescimento de cristais, se obtém um pequeno número de cristais, mas de grades dimensões. Por outro lado, um resfriamento lento na zona de máxima velocidade de nucleação conduzirá à formação uniforme de numerosos cristais mais ou menos desenvolvidos, segundo a velocidade com que se continue resfriando o vidro a partir deste momento.

2.1.3.6 Considerações cinéticas sobre a formação do vidro

Para uma substância manter-se em estado vítreo, é necessário impedir dentro do possível a formação de núcleos como o crescimento de cristais. Neste sentido, deve-se considerar como influência no desenvolvimento destes os distintos fatores que intervêm nas Equações 3 e 7, que regem a velocidade de ambos os processos.

A formação de vidros estará tanto mais favorecida quanto maior for a variação de entropia, isto é, a diferença de ordenação estrutural entre a fase cristalina e o fundido. Considera-se que $\Delta G = 0$ quando, à temperatura de fusão T_L , ambas fases se encontram em equilíbrio e, portanto:

$$\Delta S_L = \frac{\Delta H_L}{T_L} \quad (11)$$

Assim, pode-se dizer em geral que a vitrificação de uma substância está tanto mais favorecida, não só quanto maior for sua entropia de fusão, mas também quanto maior for seu calor molar de fusão ou, o que é equivalente, quanto maior for sua energia de ligação, de acordo com os critérios energéticos anteriormente apresentados. Para um mesmo valor de ΔH_L , os compostos formadores de vidro são aqueles que têm menor temperatura de fusão, de acordo com Rawson (NAVARRO, 1991).

O termo E_D , correspondente à energia de ativação para a difusão, assume um valor crescente com a diminuição da temperatura, lembrando que, como se sabe, durante o resfriamento se produz um aumento da viscosidade do fundido, que tende a diminuir o coeficiente de difusão D de forma inversamente proporcional à viscosidade, segundo a seguinte equação:

$$D \sim \exp\left(\frac{-E_D}{kT}\right) \sim \frac{1}{\mathbf{h}} \quad (12)$$

Portanto, de acordo com as equações 12 e 9, a velocidade de cristalização diminui também de forma inversa com respeito à viscosidade. Como tal propriedade, por sua vez,

depende em grande parte da maturidade da ligação química, é considerado por muitos autores como determinante da amplitude de formação de vidro.

Por último, também deve levar-se em conta os fatores de frequência que aparecem nas equações 3 e 7, que representam a probabilidade de colisão dos componentes do sistema para formar um núcleo ou para agrupar-se ordenadamente em um cristal.

2.1.3.7 Devitrificação controlada (cristalização)

Conhecendo os fatores que interferem na cristalização, consegue-se converter um defeito temido em uma vantagem desejável. E assim, o desenvolvimento controlado de fases microcristalinas nos vidros deu lugar a um novo tipo de material vitrocrystalino ou vitrocerâmicos, que adquirem um grande interesse do ponto de vista científico, tecnológico e comercial. Muitos autores dedicaram numerosos trabalhos e estudos de diferentes composições, como os de Hinz, Lillie, Robredo, Tashiro, entre outros a monografia de McMillan (NAVARRO, 1991).

As propriedades que são possíveis de se desenvolver nestes materiais são baseadas na sua microestrutura a qual é constituída por uma elevada concentração de microcristais de determinadas espécies, com um tamanho compreendido geralmente entre 10 e 1000 nm, uniformemente dispersos em uma matriz vítrea.

As qualidades desses materiais unem os produtos vitrocrystalinos a considerável vantagem de serem elaborados por fusão utilizando os procedimentos convencionais empregados pela indústria do vidro. Uma vez conformadas, as peças são submetidas a um tratamento térmico adequado para conseguir primeiro a formação de núcleos e, posteriormente, o crescimento dos microcristais. O controle desta devitrificação e o desenvolvimento dos cristalitos entre os limites desejados são o aspecto mais delicado de todo o processo. O tratamento térmico compreende uma etapa de resfriamento até uma primeira temperatura de estabilização, a qual tem lugar a formação dos núcleos, seguida de um novo aquecimento até uma segunda temperatura para crescimento dos cristais até o tamanho desejado (STRNAD, 1986a, NAVARRO, 1991), como mostrado na Figura 6.

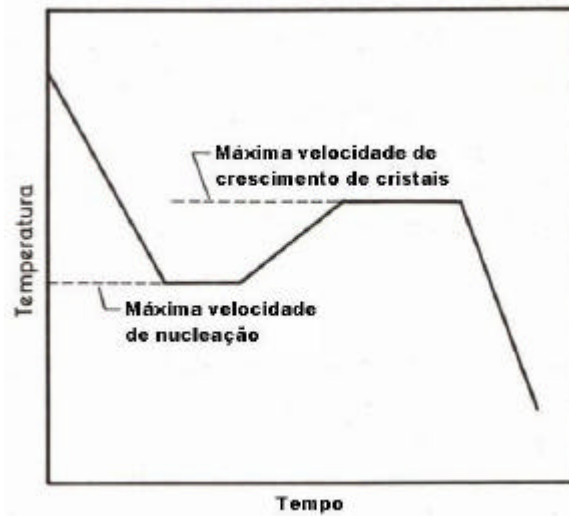


Figura 6 - Máxima velocidade de nucleação e máxima velocidade de crescimento dos cristais em função da temperatura

A idéia que serviu de base para o desenvolvimento dos materiais vitrocrystalinos foi originária de Stookey e desenvolvida industrialmente pela empresa Corning Glass Works (NAVARRO, 1991). Consiste em introduzir na composição do vidro uma pequena concentração de uma substância que se segregue por um processo de nucleação homogênea durante o tratamento térmico, formando uma fase nucleadora heterogênea que induza à precipitação e ao crescimento da fase cristalina majoritária.

2.2 VITROCERÂMICOS

Os primeiros produtos vitrocrystalinos (vitrocerâmicos) foram preparados a partir de composições do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ nucleadas por fotosensibilização. Desde então o desenvolvimento destes materiais tem sido espetacular e as composições estudadas são inúmeras.

Dependendo das propriedades desejadas em cada caso, utiliza-se um ou outro sistema. Mas sem dúvida, o mais explorado tem sido o sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, buscando com preferência a devitrificação das fases eucryptita- β ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e espudomênio- β

($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$), devido ao coeficiente de expansão térmica negativo que tem a primeira e ao quase nulo que possui a segunda fase cristalina.

Também tem sido amplamente estudada a devitrificação controlada de vidros do sistema $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, tanto pelo interesse de obter materiais de baixo coeficiente de expansão térmica, baseados na formação de cordierita ($2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$), como por suas boas propriedades dielétricas.

Entre outros tantos materiais vitrocerâmicos utilizados industrialmente figuram os formados pelas fases cristalinas sílica (SiO_2) na forma de quartzo, metassilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$), dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$), silicato de magnésio ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{SiO}_2$, etc.

Os materiais vitrocerâmicos obtidos por cristalização de vidros formulados a partir principalmente de escórias siderúrgicas fundidas alcançou grande desenvolvimento industrial na antiga União Soviética. De fato, estudos realizados por Rabinovich (1985) demonstraram as grandes potencialidades destes materiais como alternativa econômica e de respeito ao meio ambiente. É possível ainda obter vitrocerâmicos sinterizados constituídos por misturas de escórias siderúrgicas e cinzas volantes (FOLGUERAS, 2001; BARBIERI et al., 1999; BOCCACCINI et al., 1995; BOCCACCINI et al., 1997; DAVIES et al., 1970; FREDERICCI, 1996).

Este tipo de material é constituído principalmente por fases cristalinas tais como wollastonita, nefelina, anortita, diopsídio, etc. As características microestruturais referentes ao de tamanho e uniformidade dos cristais resultantes, conferem a estes materiais excepcionais qualidades que superam notavelmente as dos vidros e as dos materiais cerâmicos convencionais. Suas propriedades específicas dependem em cada caso das fases cristalinas presentes; não obstante, podem enumerar-se várias características comuns, como sua grande dureza, elevada resistência à abrasão, elevado módulo de ruptura, boa rigidez dielétrica e estabilidade térmica.

Opticamente, a maioria dos materiais vitrocerâmicos são opacos ou translúcidos, formados por grande números de pequenos cristais com o mesmo índice de refração que o da matriz vítrea. Sua elevada cristalinidade lhes confere propriedades muito superiores as dos vidros.

Os materiais vitrocerâmicos surgiram há pouco mais de 40 anos e são produzidos a partir da cristalização controlada de materiais vítreos (Mc MILLAN, 1979, PANNHORST, 1995). A cristalização controlada é um fenômeno que ocorre quando o vidro, contendo um

agente nucleante dissolvido (óxido de titânio, óxido de fósforo, óxido de zircônio, prata, ouro, etc.), é submetido a temperaturas que variam de 500 a 1100°C. Como resultado desse processo, ele se transforma em um novo material dotado de características diferenciadas. O conceito de cristalização controlada de um vidro se refere à separação de uma fase cristalina do vidro precursor na forma, normalmente, de finos cristais, onde o número de cristais, sua velocidade de crescimento e sua dimensão final são controlados pela aplicação de um adequado ciclo de tratamento térmico. O êxito na preparação de materiais vitrocerâmicos depende essencialmente da garantia da formação de um número suficiente de núcleos cristalinos distribuídos uniformemente ao longo de todo o volume do vidro, e posterior crescimento (em geral alcançando uma dimensão de 0,1 a 1,0 μm) com o incremento da temperatura, até que a fase cristalina ocupe um volume que pode situar-se entre 50 e 100% do volume original ocupado pelo vidro precursor. As características dos materiais vitrocerâmicos dependem, basicamente, das propriedades dos cristais formados e da fase vítrea residual que constituem estes materiais. O tipo de fase cristalina, assim como as propriedades finais dos vitrocerâmicos, podem ser controlados a partir da composição do vidro precursor e do tratamento térmico aplicado.

Como é comum na história da ciência, os materiais vitrocerâmicos foram descobertos por acaso. No final dos anos 50, o pesquisador norte-americano Donald Stookey, da empresa Corning Glass Works, conduzia pesquisas com vidros fotocromáticos, que escurecem com a luz, pois possuíam minúsculos cristais de prata dispersos, quando percebeu que havia deixado, por esquecimento, um par de lentes de óculos durante toda a noite em um forno aquecido. Essas lentes ficaram opacas, cristalizadas, pois haviam se transformado em outro material, muito mais resistente, que ele acabou chamando de vitrocerâmica (glass-ceramics). Nesse caso fortuito, a prata atuou como agente nucleante.

De lá para cá, dezenas de empresas e laboratórios espalhados pelo planeta vêm estudando novas composições e formas de produção desses materiais, que se mostraram úteis em diversas aplicações. Os espelhos dos telescópios são feitos de vitrocerâmica, assim como a superfície de modernos fogões elétricos, que não têm chama e nem fogo, apenas círculos onde são colocadas as panelas ou o próprio alimento. Fogões desse tipo já são fabricados pelas empresas Bosch, Siemens e Jung de Blumenau (SC), que importa o material vitrocerâmico.

Por um longo período, grande parte dos estudos para o desenvolvimento dos vitrocerâmicos foi direcionada para a busca de aditivos que pudessem atuar como agentes nucleantes, favorecendo assim a cristalização volumétrica e com isto garantindo a

uniformidade microestrutural. Entretanto, nas últimas décadas um novo direcionamento foi dado aos estudos relacionados ao desenvolvimento de vitrocerâmicos, visando à obtenção destes por meio da sinterização do vidro em forma de pó, o que permitiu o desenvolvimento de vitrocerâmicos com uniformidade microestrutural, mesmo para sistemas que apresentam cristalização predominantemente superficial.

Esta tendência gerou uma nova questão relacionada ao comportamento durante a sinterização para partículas de vidro e à interação entre os fenômenos de sinterização e de cristalização. Sendo assim, para desenvolver vitrocerâmicos sinterizados, é fundamental compreender, acompanhar e controlar estes fenômenos que têm como base os conceitos da teoria de cristalização e da sinterização por fase líquida, que serão descritos nos tópicos subsequentes.

Portanto, os vitrocerâmicos são materiais relativamente novos e encontram cada vez mais aplicações em diferentes setores, devido a suas excepcionais características técnicas, incluindo uma ampla faixa de propriedades, que variam dentro de grandes intervalos. Esses materiais podem ser processados utilizando-se qualquer uma das técnicas de processamento a partir do pó, como por exemplo, a extrusão.

2.3 EXTRUSÃO

A extrusão é uma técnica de conformação de pós, utilizada para o processamento de produtos cerâmicos há mais de 150 anos. No entanto, esta tecnologia passou por pequenas alterações a partir da década de 50 (RIBEIRO et al, 2003). Por esta e outras razões, este processo de conformação industrial tem se revelado essencial nas indústrias cerâmicas e mostra grande potencialidade na obtenção de produtos técnicos. É uma técnica de produção associada a uma elevada produtividade, principalmente para produtos de seção transversal constante (RIBEIRO et al, 2003, REED, 1995).

A extrusora, que é o equipamento responsável pela extrusão, possui em seu interior um eixo helicoidal (hélice) que gira e comprime a massa argilosa ou plástica para dentro de uma cavidade, chamada acumulador. O esforço de compressão, exercido sobre a massa argilosa, a conduz através das aberturas de uma matriz (fieiras) de formato apropriado. Graças a sua plasticidade, a massa assume a forma de um prisma cuja seção corresponde à abertura da matriz.

A hélice desenvolve as funções de arraste, compactação e compressão da massa de aerada. Entre o final da hélice e a feira existe um espaço, sem componentes mecânicos internos, onde se acumula o material pressionado pela ação da hélice. Esta zona permite à massa atenuar as forças de rotação geradas pelo movimento da hélice e de recompartar-se, preenchendo os vazios produzidos pelo volume da hélice e de seu eixo.

A feira (conjunto canhão/boquilha) parece, à primeira vista, o elemento mais simples, mas é talvez aquele que condiciona de maneira mais acentuada os resultados da operação. Antes da estrutura propriamente dita, geralmente é instalado um misturador que é normalmente composto por uma hélice rotativa horizontal, que empurra a massa através de uma grade de dimensões apropriadas para dentro de uma câmara de deaeração da extrusora. A deaeração normalmente é obtida submetendo esta câmara à depressão (vácuo), (REED, 1995). A partir desta grade, a massa cai na zona de alimentação da hélice da extrusora e a rotação da hélice promove uma distribuição da pressão (a qual está sujeita à massa), que aumenta à medida que esta se aproxima da extremidade de saída da hélice. O aumento da pressão provoca também aumento na força de atrito entre hélice e massa; portanto, a maior parte da energia que é necessária para manter o movimento é utilizada na zona de pressão mais elevada, isto é, na parte de saída da hélice, e é dissipada por atrito. Os estágios do processo de extrusão são:

- 1) Alimentação de material;
- 2) Consolidação e fluxo do material de alimentação no tambor;
- 3) Fluxo através de um molde cônico ou o orifício;
- 4) Fluxo através da seção transversal constante ou quase constante;
- 5) Expulsão do material.

A composição (massa plástica) para extrusão é geralmente preparada misturando as matérias-primas e aditivos num misturador de alto cisalhamento. Um ligante em forma de pó geralmente é misturado com os materiais cerâmicos e para facilitar a homogeneização, é adicionado um solvente líquido, melhorando a mistura em macroescala (REED, 1995).

A plasticidade das massas interfere na qualidade final dos produtos extrudados. Para isso deve-se, sempre que possível extrudar as massas na zona de máxima plasticidade, evitando situações desvantajosas em termos energéticos e de qualidade. Nas massas com elevados teores de umidade, perto do limite líquido (L_1), facilmente ocorre o deslizamento

entre partículas, já que a massa tende a agarrar-se às hélices da extrusora e fluir pelo centro da feira com maior velocidade. Algo semelhante ocorre quando se diminui o teor de umidade trabalhando abaixo da zona de máxima plasticidade. O atrito nas paredes da extrusora aumenta e a massa tende também a fluir com maior velocidade no centro, enquanto que as forças de compressão desenvolvidas no interior da extrusora e o desgaste dos diversos componentes metálicos aumentam.

As forças de compressão no interior de uma extrusora apresentam dois picos em zonas diferentes, conforme mostra a Figura 7. O primeiro, de baixa intensidade, surge logo no fim da primeira hélice, junto ao cortador interno na entrada da câmara de vácuo, onde surge a primeira restrição à passagem da massa. O outro pico, com início na zona de pré-compressão e máximo à entrada do conjunto canhão/boquilha, tem maior intensidade e define a zona onde se desenvolvem as forças de compressão do material e onde se desenvolvem desgastes elevados dos componentes da extrusora (RIBEIRO et al, 2003).

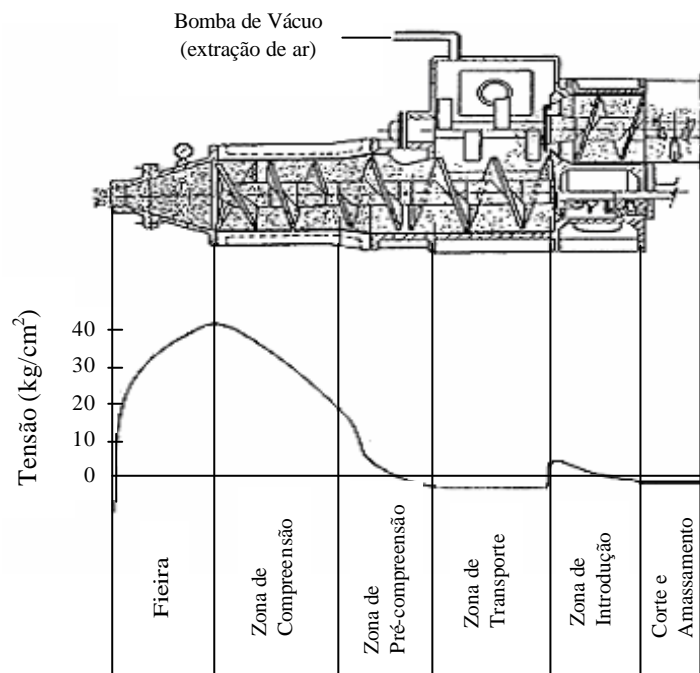


Figura 7 - Desenho em corte de uma extrusora de dupla hélice, com o respectivo gráfico de pressões exercidas no seu interior e a identificação das diferentes zonas (REED, 1995)

Quanto menor a plasticidade da massa, maior a sensibilidade a possíveis variações de umidade. Uma variação de 1, 2 ou 3% de umidade numa massa plástica pode não influenciar

no processo de extrusão, mas em uma massa com baixa plasticidade provocará uma alteração total da plasticidade e das condições de fluxo através da boquilha, devido à menor força de coesão entre as partículas. Dado que as condições de fluxo do material através da extrusora dependem basicamente da sua plasticidade, compreende-se facilmente a necessidade de manter o mais constante possível as características da massa (composição, grau de moagem, teor de umidade, etc) para que o valor da plasticidade se mantenha. Nesse sentido pode-se observar como diferem as pressões de extrusão e, conseqüentemente, os gastos com energia elétrica no motor, quando se extruda duas massas com plasticidades muito diferentes (Figura 8).

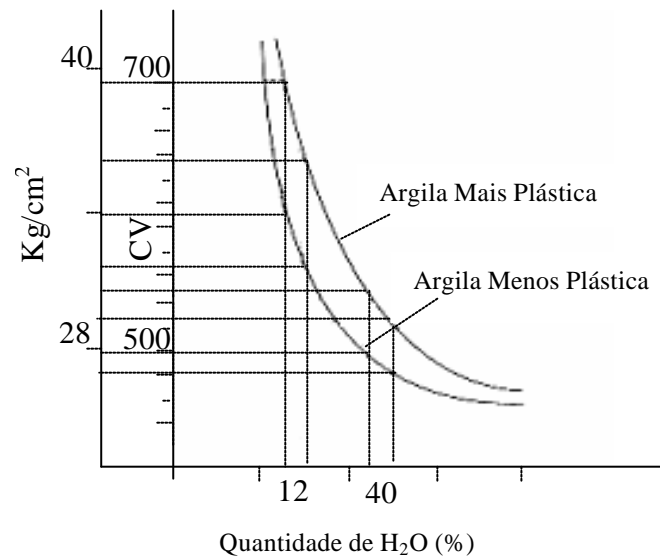


Figura 8 - Variação da pressão de extrusão e da potência exercida pelo motor em função do teor de umidade, para uma massa mais plástica e para outra menos plástica (RIBEIRO et al, 2003)

De um modo geral, pode-se afirmar que massas com elevada plasticidade deslizam melhor sobre a superfície da hélice, traduzindo-se em uma maior pressão e, conseqüentemente, em uma melhor homogeneização e compactação da massa na zona de saída (boquilha ou molde). Por outro lado, massa de baixa plasticidade, grão áspero e elevado atrito deve ser utilizada na fabricação de peças com grande seção de saída, o que pressupõe menor travamento no molde e menor pressão de extrusão.

2.3.1 Fieira (conjunto canhão/boquilha)

O transporte, a compactação e a extrusão das massas cerâmicas são ações desenvolvidas pelas hélices da extrusora. A economia energética, a regularidade do fluxo e a pressão adequada de extrusão são fatores dependentes do tipo de fieira (diâmetro na saída, conicidade e comprimento do conjunto canhão/boquilha) e da plasticidade da massa.

A fieira, conjunto composto pelo canhão e pelo molde (Figura 9), deve cumprir com as seguintes funções:

- a) Eliminar as variações ou diferenças de fluxo da massa que não foram corrigidas pela ação das hélices;
- b) Diminuir as laminações que se formam devido ao ordenamento das partículas;
- c) Transformar o fluxo helicoidal de argila em um fluxo retilíneo paralelo ao eixo da extrusora;
- d) Compensar as diferenças de transporte de massa entre a periferia e o eixo da hélice;
- e) Igualar as velocidades ao longo da seção, para que a entrada de massa no molde se faça de modo completamente uniforme, evitando, deste modo, deformações na hélice e/ou descentralização do molde, em consequência das diferenças de pressão no fluxo argiloso.

Quando se trabalha com massa de baixa plasticidade, deve-se utilizar fieiras mais compridas e menos cônicas. Neste tipo de massa, o atrito sobre a superfície interna da fieira é muito maior que o atrito entre as camadas da massa, porque esta flui com mais facilidade pelo centro, podendo originar tensões nas peças ao saírem do molde. O atrito da massa sobre a superfície do molde aumenta com a conicidade desta (RIBEIRO et al, 2003, REED 1995), já que para igualar as velocidades de saída torna-se necessário utilizar fieira de baixa conicidade, ou seja, mais compridas (Figura 9).

No entanto, ao utilizar-se fieiras mais compridas, reduz-se o atrito específico sobre a superfície, mas ao mesmo tempo aumenta-se a superfície de atrito disponível e, conseqüentemente, a resistência oferecida ao escoamento. Um aumento de 10 cm no comprimento da fieira pode representar uma diminuição de 10 a 15% na quantidade de massa extrudada, para a mesma pressão de trabalho.

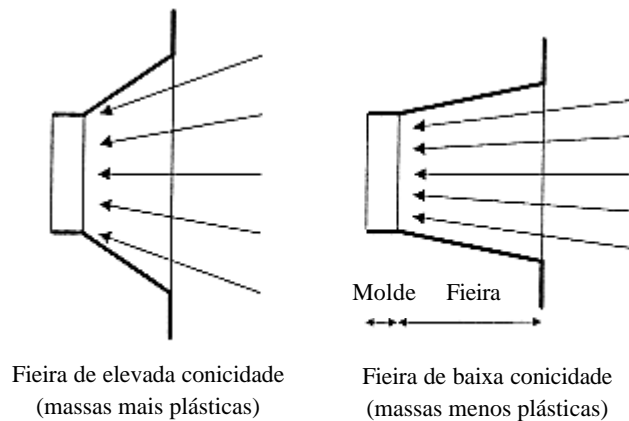


Figura 9 - Representação esquemática de dois diferentes tipos de moldes, (RIBEIRO et al, 2003)

De um modo geral, pode-se afirmar que uma massa com baixa plasticidade necessitará de uma fieira mais longa que uma massa mais plástica, uma vez que nesta última a diminuição de velocidade de extrusão, provocada pelo atrito sobre a superfície da fieira, não é tão elevada. Finalmente, para o mesmo comprimento e conicidade na fieira, quanto maior o diâmetro do molde, maior será a sua velocidade de saída e menor será a compactação da massa (menor atrito específico).

2.3.2 Defeitos do processo de extrusão

Geralmente os defeitos que se evidenciam no momento da extrusão não são causados pela extrusora, mas são associados a anomalias ou defeitos provocados pelas fases precedentes (formulação, matérias-primas, preparação das massas, mistura, etc.), assim como alguns defeitos de extrusão só são visíveis depois da secagem e ou da queima.

Para atingir bons resultados de repetição e constância ao longo do tempo, é necessário controlar e monitorar diversos parâmetros e situações, tais como:

- a) Estabilidade da composição físico-química das matérias-primas;
- b) Constância do grau de umidificação da massa;
- c) Constância dos parâmetros de produção;
- d) Eficiência e continuidade da deaeração;

- e) O correto dimensionamento da zona de acúmulos em relação às condições reais de operação.

A variabilidade de um ou mais destes elementos pode comprometer, de maneira evidente, os esforços realizados no preparo das etapas de produção. As deformações irregulares da peça recém extrudada podem ser provocadas por uma atenuação insuficiente da componente rotativa do movimento da massa dentro do acumulador. Outras causas podem ser buscadas nos defeitos de uma não homogeneidade na velocidade de extrusão ou em secagens irregulares ou excessivamente rápidas em algumas partes da peça extrudada. Outras deformações irregulares da peça nas fases sucessivas podem ser provocadas por falta de uniformidade na massa ou das velocidades de extrusão, dando lugar a uma distribuição irregular do conteúdo de água (RIBEIRO et al, 2003).

Defeitos no nível de acabamento superficial da peça extrudada são comumente atribuídos à qualidade da fiação (partes danificadas, sujas, etc.) e, de modo particular, para à boquilha. Às vezes a causa deve ser buscada na falta de homogeneidade da massa; nestes casos, a forma e o aspecto do defeito (aparentemente casual) conduzem à busca das causas nas fases precedentes do processo.

2.4 SINTERIZAÇÃO

Os processos industriais para obtenção de artefatos cerâmicos envolvem uma etapa de tratamento térmico, onde um corpo poroso obtido a partir do pó é submetido a um processo de sinterização. 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 (GERMAN, 1996). A força motriz para a sinterização é a redução da energia livre do sistema, mediante:

- Diminuição da superfície específica devido ao crescimento das áreas de contato da partícula;
- Diminuição do volume do poro e/ou esferiodização destes;

- Eliminação das concentrações dos defeitos de rede (defeito de ponto, discordâncias) na massa de pó.

O processo de sinterização pode ser descrito da seguinte forma:

- a) Etapa inicial de formação do pescoço: o centro das partículas aproxima-se muito pouco e, como consequência, as partículas de pó ainda mantêm sua identidade;
- b) Densificação e crescimento de grãos: esta etapa se caracteriza por um forte crescimento do neck e cada partícula começa a perder sua identidade. Ocorre forte retração e aumento da densidade do corpo;
- c) Formação da porosidade fechada e arredondamento dos poros e subsequente coalescimento destes.

A obtenção de materiais vitrocerâmicos a partir do pó pode ser realizada em uma etapa de tratamento térmico combinando sinterização e cristalização. Para esses materiais a sinterização acontece mediante fase líquida viscosa. Na sinterização de vitrocerâmicos por fase líquida viscosa, deve-se considerar em primeiro lugar os conceitos relacionados a esta e as influências da formação de fases cristalinas sobre o comportamento da sinterização.

A sinterização por fase líquida viscosa inicia quando em uma dada temperatura ocorre a fusão parcial e superficial das partículas. Neste momento, três mecanismos podem ser identificados como sendo os responsáveis pela densificação de um compacto de pós. São eles:

- Rearranjo de partículas: a presença da fase líquida permite o movimento das partículas pela ação da força capilar do líquido que resulta na densificação do material (GERMAN, 1996). A formação e redistribuição da fase líquida no material resulta no preenchimento dos poros podendo atingir 100% de densificação (BARSOUM, 1997). É importante controlar a quantidade de fase líquida presente e sua viscosidade, bem como as características da superfície líquido-sólido (tensão superficial do líquido e ângulo de molhamento);

- Solução e reprecipitação, onde a densificação é definida pelo transporte de massa através da solução na fase líquida e reprecipitação nos contornos de poros. Nesta etapa ocorre também a dissolução de partículas menores e a consequente reprecipitação em partículas maiores. Os principais parâmetros de controle são o volume de fase líquida presente, que

define a distância entre partículas, e a relação entre as solubilidades sólido-líquido e líquido-sólido;

- Sinterização no estado sólido, que ocorre a partir do momento em que um esqueleto rígido é formado. A sinterização por fase líquida é fortemente reduzida e, conseqüentemente, a taxa de densificação também. O maior efeito é o crescimento de grãos, que pode resultar em perdas em relação a diversas propriedades, induzindo ao uso de tratamentos térmicos curtos para evitar esta etapa (GERMAN, 1996).

O comportamento da sinterização por fase líquida, em seu estágio inicial, pode ser descrito utilizando como representação o conjunto formado por duas esferas em contato (Figura 10), no qual são definidos o raio de curvatura (x) e diâmetro do “pescoço” (ρ).

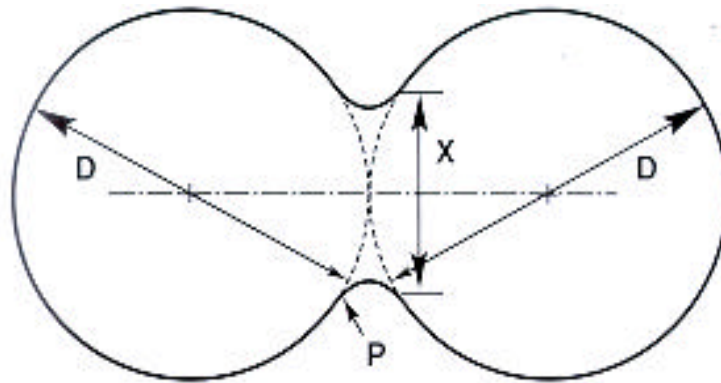


Figura 10 - Representação esquemática das esferas em contato para sinterização: D: diâmetro da partícula; P: perfil circular do neck; X: diâmetro do neck (GERMAN, 1996)

Segundo J. Frenckel (CHIANG, 1997), o aumento do ângulo de contato, responsável pela densificação, é proporcional à raiz quadrada do tempo (t), sendo a variação da relação x/a , dada por:

$$\frac{x}{a} = \left(\frac{3\gamma}{2\eta a} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (13)$$

Onde: η é a viscosidade;

γ é a tensão superficial;

$2a$ é a distância entre centros.

Por sua vez, o efeito macroscópico da aproximação entre as esferas ou do aumento do ângulo de contato é dado pela retração térmica linear da peça representada pela relação $\Delta L/L_0$ (Eq. 14), onde L_0 é a dimensão inicial da peça.

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma}{8\eta a} t \quad (14)$$

Como o estágio inicial da sinterização de vidros é regido pela relação representada na Equação 14 espera-se que a retração apresente um comportamento linear, diretamente proporcional à tensão superficial e inversamente proporcional ao tamanho de partícula e à viscosidade (CHIANG, 1997). No estudo específico de vitrocerâmicos sinterizados obtidos a partir do pó, a redução do tamanho de partícula influi diretamente sobre o comportamento de cristalização (JEAN, 1992b). Neste caso, reduzir o tamanho de partícula significa favorecer a cristalização superficial do vidro (KIM et al. 1989), podendo resultar em um efeito inverso ao esperado inicialmente, com a redução da taxa de sinterização por fase líquida. Outro fator que deve ser considerado é o efeito da viscosidade, que é fortemente influenciada pela temperatura, composição e, no caso de vidros, pelo volume de fase cristalina formada durante o aquecimento.

2.5 MATERIAIS COMPÓSITOS

Muitas das tecnologias modernas exigem materiais com combinações incomuns de propriedades, que não podem ser atendidas pelas ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos convencionais. Isso é especialmente verdadeiro para os materiais necessários às aplicações aeroespaciais, subaquáticas, transporte entre outras (CALLISTER, 2000).

O termo compósito ou conjugado originou-se do uso da junção ou reunião de materiais de distintos grupos básicos (materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos). A junção é feita visando obter uma combinação particular de propriedades para uma aplicação específica, não encontrada em apenas um grupo básico de materiais. De uma maneira geral, pode-se considerar um compósito como sendo qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida

uma melhor combinação de propriedades. Também são feitos intercâmbios de propriedades para muitos materiais compósitos (CALLISTER, 2000).

Muitos materiais compósitos são compostos por apenas duas fases: uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada freqüentemente de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa. Um esquema simples para a classificação dos materiais compósitos é mostrado na Figura 11.

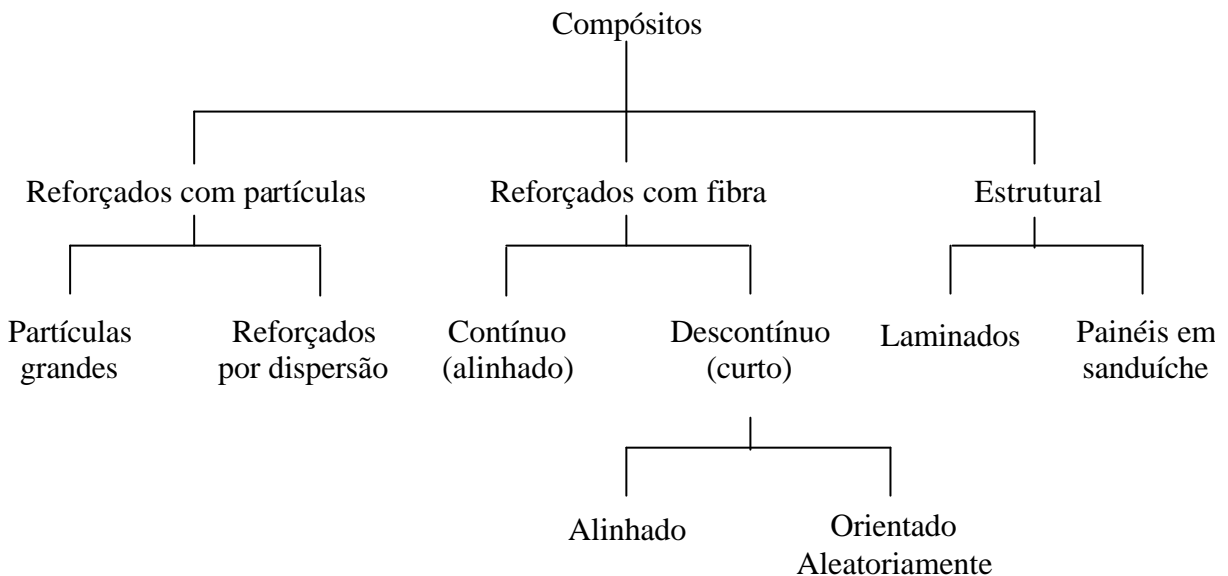


Figura 11 - Classificação para os vários tipos de compósitos

Esse esquema consiste em três divisões principais, que são os compósitos reforçados com partículas, os compósitos reforçados com fibras e os compósitos estruturais; ainda existem pelo menos duas subdivisões para cada uma delas. A fase dispersa para os compósitos reforçados com partículas têm eixos iguais; para os compósitos reforçados com fibras, a fase dispersa tem a geometria de uma fibra (isto é, uma grande razão entre o comprimento e o diâmetro). Os compósitos estruturais são combinações de compósitos e materiais homogêneos. (CALLISTER, 2000).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A escolha do sistema vitrocerâmico LZSA ($\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$) utilizado para a realização deste trabalho, está fundamentada no fato de que este sistema foi amplamente estudado por Montedo (2005) e apresenta resultados interessantes de resistência mecânica, química e coeficiente de expansão térmica (CET). Montedo (2005) mostrou ainda que é possível melhorar as propriedades finais deste sistema (diminuição do CET, aumento das resistências mecânica, à abrasão e química) adicionando quantidades determinadas de ZrSiO_4 a esse sistema.

Dessa forma, o trabalho foi realizado mediante uma investigação primária para determinar a quantidade de ZrSiO_4 a ser adicionada como partícula de reforço ao sistema LZSA. A escolha do ZrSiO_4 para esta finalidade foi realizada levando-se em consideração sua elevada resistência mecânica, baixo CET, alta resistência química e, principalmente, por formar boa interface com a matriz vitrocerâmica, além de ser um material de uso comercial, de fácil obtenção e custo relativamente baixo.

Para que a composição obtida a partir do vitrocerâmico (LZSA) e do ZrSiO_4 pudesse ser conformada por extrusão, foi realizado um estudo e determinado a quantidade de bentonita que seria necessária para conferir à massa uma plasticidade adequada. Nesta etapa, foram definidos os parâmetros de controle referentes ao processo e ao equipamento de extrusão, bem como os parâmetros de controle referentes à massa.

Finalmente, após definição das quantidades de ZrSiO_4 , de bentonita e das condições de extrusão do material, corpos de prova extrudados foram caracterizados.

Nos itens a seguir serão apresentadas as matérias-primas utilizadas, os métodos de processamento para a obtenção das composições, os critérios de seleção das composições e as técnicas de caracterização empregadas.

3.1 DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE $ZrSiO_4$ ADICIONADA À FRITA LZSA

3.1.1 Obtenção e caracterização das matérias-primas

As matérias-primas utilizadas para preparar as composições apresentadas neste trabalho foram a frita LZSA, $ZrSiO_4$ e bentonita. Estas matérias-primas são de uso industrial e por isso de fácil obtenção. A frita do sistema LZSA, que foi obtida e estudada por Montedo (2005). A bentonita é uma argila pertencente ao grupo das montimorilonitas e que apresenta elevada plasticidade. A Tabela 1 apresenta as composições químicas dessas matérias-primas, obtidas por fluorescência de raios x (espectrômetro de fluorescência de raios x por dispersão de onda Phillips PW 2400).

Tabela 1 - Composições químicas das matérias-primas utilizadas

Óxidos Presentes (% em massa)	Matérias-Primas		
	Frita (LZSA)	$ZrSiO_4$	Bentonita
SiO_2	59,77	31,14	60,96
Al_2O_3	13,18	1,99	19,83
Fe_2O_3	0,16	0,09	5,35
CaO	0,66	0,05	1,22
Na_2O	0,84	0,01	2,29
K_2O	0,37	<0,01	0,77
MnO	0,05	0,05	0,03
TiO_2	0,06	0,21	0,40
MgO	<0,01	0,11	2,35
P_2O_5	0,84	<0,01	0,06
ZnO	0,15	-	-
Li_2O	8,75	-	-
ZrO_2	15,16	65,94	-
P. F.	-	0,41	6,74

P. F.: perda ao fogo.

3.1.2 Processamento das matérias-primas

Quantidades determinadas da frita, da bentonita e do ZrSiO_4 foram submetidas à secagem em uma estufa de laboratório CERAMIC INSTRUMENTS ($110 \pm 5^\circ\text{C}$, 2 h), para retirada da umidade. Uma quantidade igual a 250 g de frita foi pré-moída a seco em um moinho rápido de laboratório, GABBRIELLI 900 RPM durante 15 min, até o pó ficar 100% passante em malha 100 mesh. Esse procedimento foi repetido para se obter uma quantidade maior de material. Em seguida, a frita pré-moída foi novamente moída a úmido em um moinho de laboratório do tipo gira jarro durante 20 h. Ao final desta etapa, a barbotina obtida (densidade de $1,45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) foi micronizada em um micronizador NETZSCH para redução e uniformização da distribuição do tamanho de partículas. O tamanho médio de partícula foi determinado por meio de um analisador de tamanhos de partículas de varredura a laser, modelo CILAS 1064L, onde o valor médio obtido foi de $2,54 \mu\text{m}$. O ZrSiO_4 também passou por uma etapa de moagem a úmido em moinho gira jarro durante 20 h e posterior micronização, ficando com tamanho médio de partícula de $4,36 \mu\text{m}$. A frita e o ZrSiO_4 foram colocados separadamente em uma estufa de laboratório CERAMIC INSTRUMENTS ($110 \pm 5^\circ\text{C}$, 24 h) para secagem completa. A bentonita foi somente desagregada e seu tamanho médio de partículas determinado por difração laser foi de $2,85 \mu\text{m}$.

3.1.3 Obtenção das composições

Com o auxílio de uma balança digital (precisão 0,01 g) foram preparadas composições a partir da frita e do ZrSiO_4 . Essas composições foram elaboradas para definir a quantidade de ZrSiO_4 a ser adicionada como partícula de reforço à frita do sistema LZSA. A Tabela 2 apresenta as composições elaboradas.

Cada composição foi homogeneizada a úmido em um moinho rápido de laboratório e então, secada em estufa e desagregada. Uma amostra de cada composição preparada foi coletada e submetida ao ensaio de Análise Térmica Diferencial (ATD) para determinação das temperaturas de cristalização.

Tabela 2 - Composições preparadas a partir da frita e do $ZrSiO_4$

Composições	Frita LZSA (% em massa)	ZrSiO₄ (% em massa)
A	100	-
B	90	10
C	80	20
D	70	30
E	60	40
F	50	50
G	40	60
H	30	70

3.1.4 Obtenção dos corpos de prova

Como esta etapa do trabalho foi realizada somente para definir a quantidade de $ZrSiO_4$ a ser adicionado como partícula de reforço à frita do sistema LZSA, o método de conformação utilizado para obter os corpos de prova foi a prensagem a seco. Os pós foram umidificados com 9% de umidade, granulados em um cilindro de plástico por 2 h para melhorar o escoamento e compactados por meio de uma prensa hidráulica (GABRIELLI) a uma pressão de 40 MPa. As amostras compactadas foram colocadas em estufa de laboratório CERAMIC INSTRUMENTS ($110 \pm 5^\circ\text{C}$) para secar durante 2 h.

3.1.5 Sinterização do material

Os corpos de prova foram sinterizados em um forno elétrico JUNG num intervalo de temperatura compreendidos entre 500 e 1300°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, patamar de 10 min e resfriamento ao ar até a temperatura ambiente.

3.1.6 Técnicas de caracterização empregadas

As técnicas de caracterização empregadas para caracterizar as composições foram: Análise Química (AQ), Análise Térmica Diferencial (ATD), Densidade Aparente (D_{ap}), Retração Térmica Linear (RL), Densidade Real dos Sólidos (D_{real}), Densidade Relativa (D_{rel}),

Resistência à Abrasão Profunda (Abp), Microdureza e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Análise térmica diferencial (ATD)

Neste trabalho, esta técnica foi empregada para determinar a temperatura de cristalização (T_c) das composições preparadas. A análise foi realizada em um termoanalisador 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°C , usando-se um cadinho de alumina vazio como referência.

Análise Química (AQ)

As composições químicas das matérias-primas selecionadas, apresentadas na Tabela 1 e as que serão apresentadas daqui por diante, foram obtidas mediante um espectrômetro de fluorescência de raios x por dispersão de onda, Phillips PW 2400. Porém a técnica apresenta algumas limitações e não detecta os elementos químicos boro e lítio. Neste caso, a determinação do percentual de lítio na frita foi realizada em um Espectrômetro da Absorção Atômica em chama UNICAM, modelo SOLAR 969.

Densidade Aparente (Dap)

A Densidade Aparente foi medida utilizando-se o princípio de Arquimedes. As Figuras 12 e 13 ilustram o equipamento utilizado.

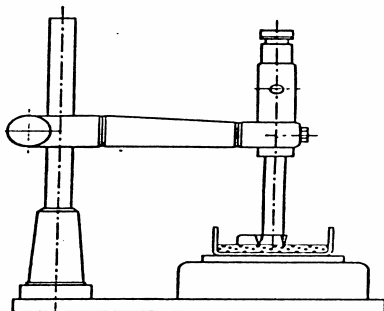


Figura 12 - Aparato utilizado para a determinação da densidade aparente

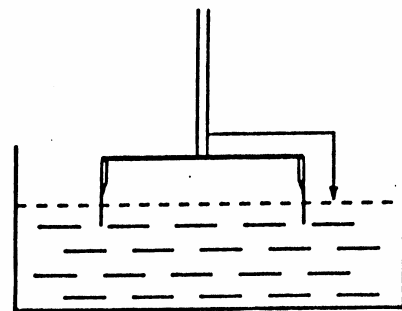


Figura 13 - Haste utilizada para imersão da amostra no mercúrio

As amostras tiveram suas massas determinadas em uma balança eletrônica com precisão de 0,01g. Com o auxílio do equipamento mostrado nas figuras 12 e 13, cada amostra foi completamente submersa em um banho de mercúrio e a massa foi medida. O valor da Densidade Aparente foi obtido por meio da equação 15:

$$D_{ap} = \frac{M_a}{M_m} \times r_m \quad (15)$$

Onde: D_{ap} = Densidade Aparente (g.cm^{-3});

M_a = massa da amostra ao ar (g);

M_m = massa da amostra imersa em mercúrio (g);

r_m = massa específica do mercúrio a 25 °C ($13,54 \text{ g.cm}^{-3}$).

Retração térmica linear (RL)

A medida da Retração Térmica Linear de cada composição foi realizada com o auxílio de um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm. Para o cálculo foi empregada a equação 16:

$$RL = \frac{L_o - L}{L_o} \times 100 \quad (16)$$

Onde: RL = Retração Térmica Linear (%);

L_o = comprimento da amostra seca (mm);

L = comprimento da amostra sinterizada (mm).

Densidade real dos sólidos

Para determinar a Densidade Real dos Sólidos de cada amostra, foi utilizado um picnômetro com volume conhecido, aplicando a seguinte expressão:

$$D_{\text{real}} = \frac{M_a \times \rho_{\text{ms}}}{M_a + M_p - M_{\text{ams}}} \quad (17)$$

Onde: D_{real} = Densidade Real dos Sólidos (g.cm^{-3});

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

M_a = massa da amostra ao ar (g);

M_p = massa de água no picnômetro (g);

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

Com o resultado da Densidade Aparente e da Densidade Real dos Sólidos foi possível determinar a Densidade Relativa de cada amostra da seguinte forma:

$$D_{\text{Relativa}} = \frac{D_{\text{ap}}}{D_{\text{real}}} \quad (18)$$

E com a densidade relativa foi possível calcular a porosidade total das amostras da seguinte forma:

$$P\% = 100 (1 - D_{\text{relativa}}). \quad (19)$$

Resistência à abrasão profunda

A resistência ao desgaste por abrasão para materiais vitrocerâmicos é uma propriedade exigida quando estes são utilizados em ambientes onde o atrito em sua superfície é constante. Neste trabalho, para realizar o ensaio de resistência à abrasão profunda, levou-se em consideração a temperatura em que cada composição alcançou maior retração térmica linear e densidade relativa. As amostras que obtiveram esta condição foram então submetidas ao ensaio de resistência à abrasão profunda em um abrasímetro GABRIELLI CAP.

Módulo de resistência à flexão (MRF)

O Módulo de Resistência à Flexão a três pontos do material tratado termicamente foi avaliado em uma máquina de ensaios mecânicos EMIC, modelo DL 2.000, com capacidade

de 2 toneladas. O ensaio foi executado segundo as normas NBR 13818/97 e ISO 10545/95 parte 4.

Microdureza

A dureza é uma propriedade mecânica importante e pode ser definida como uma medida da resistência do material à deformação plástica localizada, como por exemplo, uma pequena impressão ou risco. A microdureza permite a determinação das profundidades de superfície carbonetada, além da determinação de dureza de constituintes individuais de uma microestrutura, de materiais frágeis e de peças com tamanho reduzido ou extremamente finas.

Neste trabalho foi utilizada a técnica de determinação da dureza Vickers, onde um penetrador de diamante muito pequeno, com geometria piramidal, foi forçado contra a superfície do corpo de prova. Uma carga de 4,903 N foi aplicada e a impressão resultante foi observada e medida com o auxílio de um microscópio. Essa medida foi então convertida em índice de dureza Vickers (HV).

Análise microestrutural

As amostras submetidas ao ensaio de resistência à abrasão profunda foram selecionadas e embutidas em resina polimérica, lixadas e polidas com pasta de alumina com granulometria de 1 μm . Após o processo de polimento, as amostras foram submetidas a um ataque ácido em uma solução contendo 2% em volume de HF por 25 s e recobertas com uma fina camada de ouro. A microestrutura foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) PHILIPS modelo X'PERT, que permitiu uma avaliação do tamanho, distribuição e forma das partículas de ZrSiO_4 , assim como da porosidade do material. Esse equipamento, equipado com uma microsonda, permitiu a realização de análise química em pontos específicos.

3.1.7 Critérios para a seleção da composição otimizada

Os critérios utilizados para a seleção de uma dentre as várias composições elaboradas foram a resistência à abrasão profunda e o módulo de resistência à flexão. A escolha destas

propriedades para selecionar a composição a ser estudada na próxima etapa do trabalho, deve-se ao fato de que existe ampla possibilidade de aplicação de peças que exigem elevada resistência à flexão e ao desgaste. Após a etapa de tratamento térmico, o material deve apresentar propriedades que permitam bom desempenho em suas aplicações. Neste sentido, dentro dos critérios estabelecidos, a composição que apresentou os melhores resultados foi a composição G.

No item a seguir, serão mostrados os métodos utilizados para a determinação da quantidade de bentonita que foi adicionada à composição escolhida, permitindo assim a extrusão. Também serão apresentados os métodos utilizados para a determinação dos parâmetros de extrusão.

3.2 OBTENÇÃO DO MATERIAL EXTRUDADO

3.2.1 Determinação da quantidade de bentonita

Conforme exposto no item 1 deste trabalho, a bentonita foi escolhida para ser utilizada como plastificante por ser uma matéria-prima inorgânica, eliminando assim possíveis problemas na etapa de tratamento térmico, ter elevada plasticidade e por ser facilmente encontrada no mercado com custo relativamente baixo.

A composição G e a bentonita apresentaram tamanho médio de partícula de 3,10 e 2,85 μm respectivamente, (obtidos por difração laser). Para determinar a quantidade mínima de bentonita a ser adicionada, foram preparadas novas composições a partir da composição G e da bentonita. Estas composições são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Composições preparadas a partir da composição G e da bentonita

Composições	Composição G (% em massa)	Bentonita (% em massa)
G1	99	1
G2	98	2
G3	97	3
G4	96	4
G5	95	5
G6	94	6
G7	93	7

Cada composição foi homogeneizada a úmido em um moinho rápido de laboratório (GABBRIELLI 900 RPM) durante 3 min e então, secada em estufa de laboratório CERAMIC INSTRUMENTS ($110 \pm 5^\circ\text{C}$, 24 h) e desagregada. Em seguida, o índice de plasticidade foi determinado pelo Método de Atterberg conforme mostra os dados da Tabela 4.

Tabela 4 - Índice de plasticidade das composições

Composições	Limite Plástico (% umidade)	Limite Líquido (% umidade)	Índice de Plasticidade
G3	19,3	21,5	2,2
G4	20,9	25,6	4,7
G5	18,5	26,4	7,9
G6	21,0	28,9	10,7
G7	18,0	32,0	14,0

A composição G7 contendo 7 % em peso de bentonita foi selecionada para realizar a extrusão pois apresentou o índice de plasticidade mais elevado.

3.2.2 Determinação dos parâmetros de extrusão

Para realizar a extrusão foi preparado cerca de 5 kg da composição G7 e adicionado 20% (em massa) de água que, conforme mostra a Tabela 4, é um valor que está acima do limite plástico da massa. Com este valor de umidade não foi possível extrudar a massa, sendo necessário aumentar o valor. A extrusão da composição G7 foi realizada em uma extrusora de laboratório NETZSCH. Durante o teste de extrusão, foram realizadas diversas alterações na regulagem do equipamento e de umidade da massa. Além disso, para que a extrusão pudesse ser realizada adequadamente, alterações no ângulo de saída do conjunto canhão/boquilha foram realizadas, já que, segundo Ribeiro et al (2003), para massas com baixa plasticidade, o ângulo de saída deve ser diferente do que para massas com alta plasticidade. Nestas condições, amostras isentas de defeitos superficiais aparentes foram obtidas.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO G7

Uma vez definida as condições de extrusão, a composição G7 foi caracterizada com relação à análise química, distribuição de tamanho de partícula e análise térmica diferencial, utilizando os mesmos métodos já descritos anteriormente.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL EXTRUDADO

Após a etapa de caracterização da composição G7, foi extrudada uma quantidade suficiente de material e seccionados corpos de prova com as dimensões de 80 mm de comprimento por 25 mm de largura e 5 mm de espessura para a realização da etapa de caracterização. Após a extrusão, os corpos de prova, foram colocados para secar ao ar livre durante 48 h. Na seqüência foram colocados em estufa de laboratório ($110 \pm 5^\circ\text{C}$) num período de 2 h para secagem completa.

3.4.1 Estudo da secagem

O estudo da retração de secagem da composição G7 extrudada foi realizado com auxílio de um dilatômetro NETZSCH modelo DIL 402C, com taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em um intervalo de temperatura compreendido entre 20 e 150°C . Os resultados obtidos foram comparados com três argilas ensaiadas nas mesmas condições. Nesta etapa do trabalho, também foi avaliada a umidade do material após a extrusão, a densidade aparente a seco e o módulo de resistência à flexão a seco.

3.4.2 Sinterização do material extrudado

Os corpos de prova foram sinterizados em um forno elétrico JUNG em um intervalo de temperatura compreendido entre 500 e 1300°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, patamar de 10 min e resfriamento ao ar até temperatura ambiente. Também foram realizados

tratamentos térmicos variando o tempo de patamar em algumas temperaturas previamente definidas.

3.5 Técnicas de caracterização empregadas

As técnicas empregadas para caracterizar o material extrudado foram a Retração de Secagem, Densidade Aparente (D_{ap}), Retração Térmica Linear (RL), Densidade Real dos Sólidos (D_{real}), Resistência à Abrasão Profunda (Abp), Análise Dilatométrica (AD), Análise Térmica Diferencial (ATD), Módulo de Resistência à Flexão (MRF), Absorção de Água (AA), Resistência Química (RQ), Difractometria de Raios x (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Algumas dessas técnicas já foram descritas no item 3.1.6.

Análise dilatométrica (AD)

A Análise Dilatométrica em vidros serve para determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g), ponto de amolecimento (T_s) e coeficiente de expansão térmica (CET). Neste trabalho a Análise Dilatométrica foi utilizada para determinar o CET do material extrudado tratado termicamente. Foram preparados corpos de prova com dimensões de 5 mm de largura, 5 mm de espessura e 20 mm de comprimento. Após o tratamento térmico as amostras foram submetidas ao ensaio em um dilatômetro NETZSCH modelo DIL 402C, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e em um intervalo de temperatura compreendido entre 20 e 1000°C .

Absorção d'água (AA)

A porosidade aberta de um material sinterizado pode ser determinada por meio da medida de absorção d'água. Para determinar a absorção d'água das amostras, foi utilizado o método descrito na norma NBR 13818/97, aplicando a equação 20 a seguir:

$$AA = \frac{m_u - m_o}{m_o} \times 100 \quad (20)$$

Onde: AA = Absorção d' Água (%);

m_o = massa seca (g);

m_u = massa úmida (g).

Resistência química (RQ)

A Resistência Química de um determinado material é um indicativo da sua vida útil quando submetido a ambientes ácidos ou básicos. Amostras sinterizadas foram preparadas com dimensões de 10 mm x 10 mm x 25 mm, secadas em estufa de laboratório ($110 \pm 5^\circ\text{C}$, 2 h) e em seguida tiveram suas massas determinadas em balança com precisão de $\pm 0,01$ g. Na seqüência, as amostras foram submetidas a soluções aquosas de 1% em peso de H_2SO_4 (ataque ácido) e 1% em peso de NaOH (ataque básico), durante um período de 650 h. As soluções foram trocadas duas vezes durante esse período. Após esse processo, cada amostra foi lavada com água deionizada e então secadas, em estufa e pesadas novamente. A quantidade de material removido das amostras foi calculada da seguinte forma:

$$PP = \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad (21)$$

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

M_i = massa inicial (g);

M_f = massa após o ataque químico (g).

Difração de raios X (DRX)

É uma técnica que permite a identificação de fases cristalinas. Para realizar a medida, utilizou-se uma pequena quantidade de amostra do material em estudo, na forma de pó (± 100 mg), finamente dividida e orientada ao acaso. Esta técnica de caracterização foi empregada nesta etapa do trabalho para avaliar as fases cristalinas formadas durante o ciclo térmico. A determinação das fases cristalinas foi realizada em um difratômetro de raios X modelo PHILIPS PW 3710, utilizando um tubo de cobre (radiação $\text{Cu K}\alpha$) em um intervalo de ângulo 2θ de 5 a 60° , com passo de $0,02^\circ$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na seqüência, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho, isto é:

- Determinação da quantidade de silicato de zircônio a ser adicionada à frita do sistema LZSA como partícula de reforço;
- Obtenção do material extrudado: determinação da quantidade de bentonita para conferir plasticidade à massa necessária ao processo de extrusão e determinação dos parâmetros de extrusão;
- Caracterização final da composição escolhida e do material extrudado.

4.1 DEFINIÇÃO DA QUANTIDADE DE $ZrSiO_4$ ADICIONADO À MATRIZ VITROCERÂMICA

Nesta seção, serão apresentados, inicialmente, os resultados de distribuição granulométrica do pó obtido no processo de moagem e micronização da frita e do $ZrSiO_4$. Na seqüência serão apresentados os resultados da adição de $ZrSiO_4$ (partículas de reforço) à frita do sistema LZSA (matriz vitrocerâmica), de modo a avaliar sua influencia no comportamento térmico (temperatura de cristalização e retração térmica linear) nas composições elaboradas. Também foram avaliados e discutidos os resultados de resistência à abrasão profunda, porosidade e microestrutura das composições, sendo que os critérios utilizados para a escolha da composição que será utilizada na etapa seguinte deste trabalho foram a resistência à abrasão profunda e módulo de resistência à flexão.

As Figuras 14 e 15 apresentam a distribuição granulométrica da frita LZSA e do $ZrSiO_4$ após o processo de micronização. Após o processo de micronização, a frita LZSA apresentou uma distribuição de tamanho de partículas (Figura 14) mais uniforme (monomodal), com tamanho médio de 2,54 μm , se comparado com a Figura 15 que mostra a distribuição de tamanhos de partículas do $ZrSiO_4$.

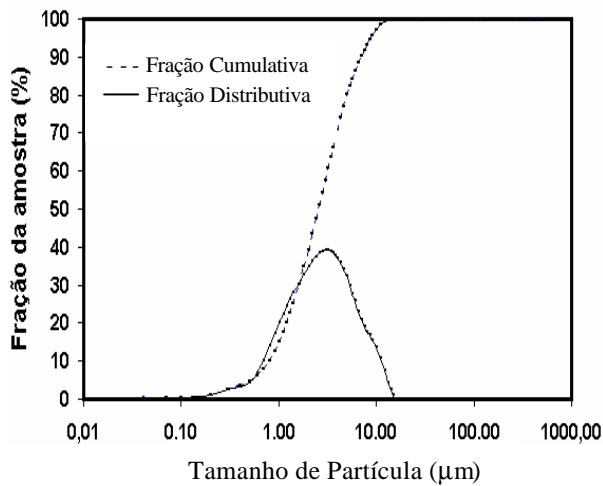


Figura 14 - Distribuição granulométrica da frita LZSA

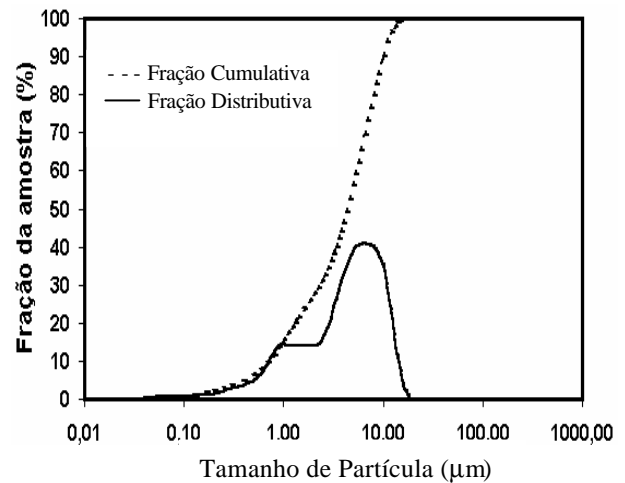


Figura 15 - Distribuição granulométrica do $ZrSiO_4$

Como esperado, a frita foi moída mais facilmente que o $ZrSiO_4$, tendo sido submetida à mesma condição de moagem que este último, por se tratar de um material amorfo. Ao contrário, o $ZrSiO_4$ é um material cristalino relativamente duro (7,5 Mohs), e resistente ao desgaste, o que dificultou o processo de moagem e micronização já que também apresenta uma distribuição granulométrica mais grosseira. A seguir são apresentados os resultados referentes ao comportamento térmico das composições.

4.1.1 Avaliação do comportamento térmico

As temperaturas de cristalização das composições investigadas neste trabalho foram determinadas por ATD e são apresentadas na Figura 16. Esta análise foi realizada para identificar e avaliar a influência da adição de diferentes percentuais de partículas de $ZrSiO_4$ nas temperaturas de cristalização das composições.

Percebe-se claramente na Figura 16 que os picos referentes à temperatura de cristalização das composições investigadas ocorrem a 780°C , aproximadamente.

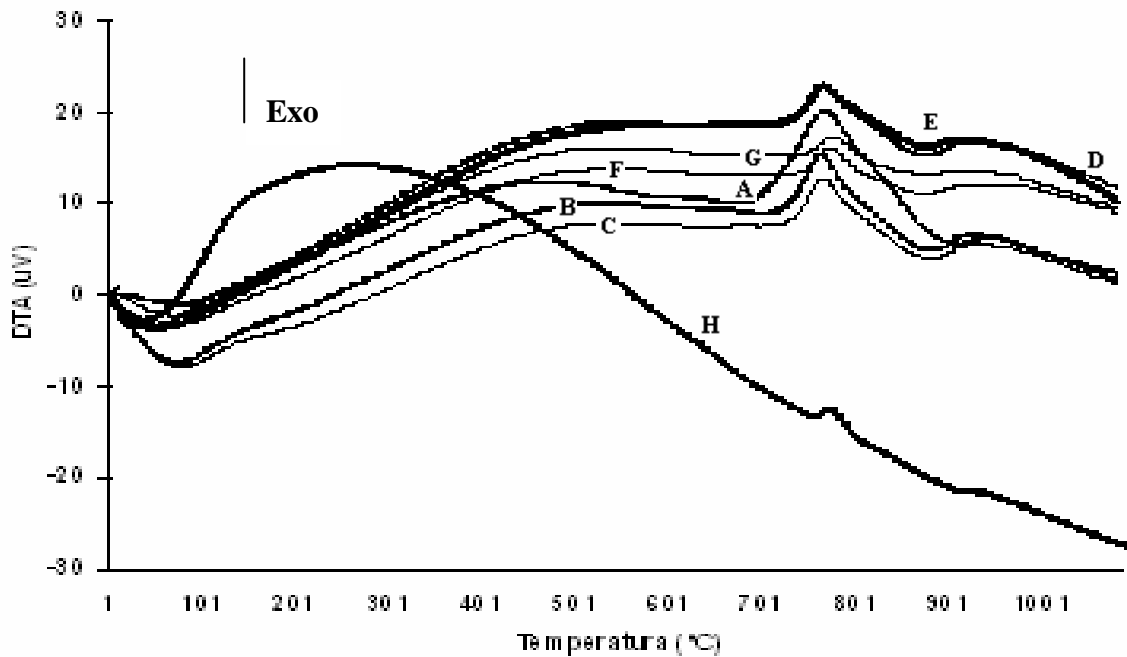


Figura 16 - Curvas de análise térmica diferencial das composições estudadas

À medida que a quantidade de $ZrSiO_4$ adicionado aumentou, a altura dos picos referentes a cristalização diminuiu. Isso ocorre devido à diminuição da quantidade de matriz vitrocerâmica (frita LZSA) em relação à partícula de reforço ($ZrSiO_4$) e, por consequência, uma diminuição das fases cristalinas formadas a partir da matriz vitrocerâmica, diminuindo assim a intensidade dos picos. Deve-se ainda levar em consideração que as partículas de $ZrSiO_4$ adicionadas estão na forma cristalina e que elas não interferiram na posição dos picos de cristalização mostrados no gráfico de ATD.

A retração térmica linear também foi afetada pela adição de $ZrSiO_4$. Este fato fica evidenciado na Figura 17, que mostra o comportamento das composições estudadas durante o processo de sinterização, por meio da medida da retração térmica linear (RL). Como pode ser observado nesta figura, à medida que a quantidade de $ZrSiO_4$ aumentou, o valor da RL diminuiu. Além disso, a taxa de RL das composições A, B, C, D, E, F, G e H tenderam a zero nas temperaturas de 730, 925, 1000, 975, 1150, 1125, 1200 e 1300°C, respectivamente. A RL total das composições nas referidas temperaturas foram respectivamente de 21,0; 18,9; 16,8; 17,0; 16,9; 16,5; 16,3 e 15,6%.

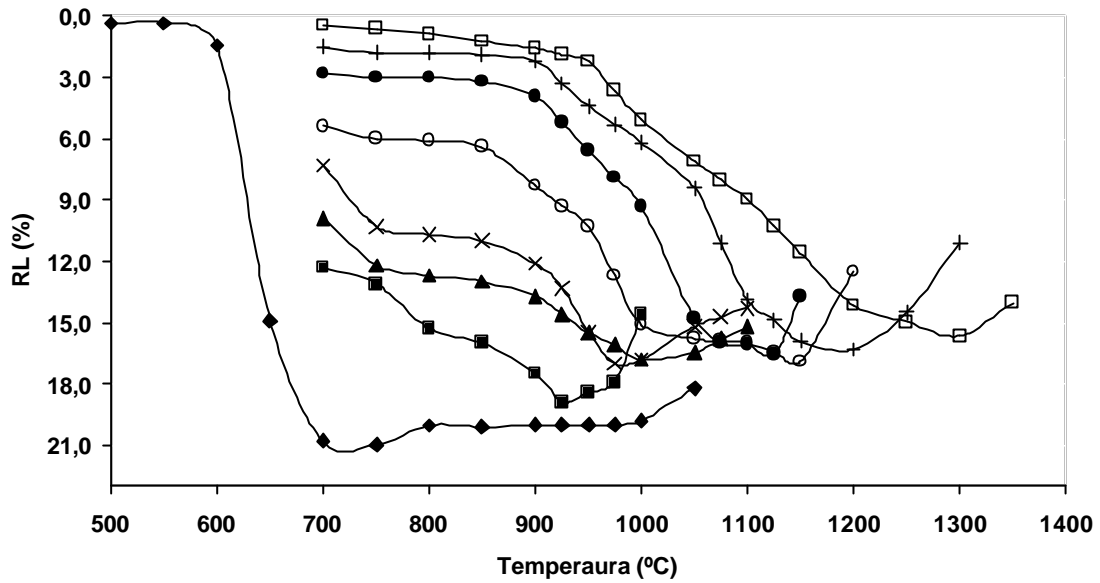


Figura 17 - Curvas de retração térmica linear das composições:

◆ A; † B; ? C; x D; o E; • F; + G; • H

A RL foi reduzida porque com a adição de partículas de $ZrSiO_4$ a quantidade de fritas diminuiu, formando assim uma menor quantidade de fase líquida, responsável pela densificação caracterizada pela contração do material.

4.1.2 Avaliação da resistência à abrasão profunda, porosidade e microestrutura

Após o tratamento térmico, as composições foram submetidas a ensaios para determinação da resistência à abrasão profunda, resistência à flexão, porosidade total e microdureza. A Tabela 5 mostra os resultados dos ensaios de abrasão profunda, porosidade total, resistência à flexão e microdureza realizados nas temperaturas próximas ao ponto de máxima RL de cada composição.

A resistência à abrasão profunda não depende somente da dureza das partículas de reforço, mas também do tamanho, da forma das partículas, de sua distribuição na matriz e, principalmente da formação de uma boa interface entre a partícula de reforço e a matriz vitrocerâmica (MONTEDO 2005). Além disso, é muito importante a tenacidade à fratura das fases presentes e do sistema composto ou material.

Tabela 5 - Resistência à abrasão profunda, porosidade total, MRF e microdureza de cada uma das composições tratadas termicamente próximas ao ponto de máxima RL

Composições	T (°C)	Abrasão Profunda (mm ³)	Porosidade Total (%)	MRF (MPa)	Microdureza HV _{500g} (GPa)
A	730	134 ± 5	5,5 ± 0,4	60 ± 8	6,4 ± 0,2
B	925	73 ± 3	6,4 ± 0,4	77 ± 10	6,2 ± 0,4
C	1000	90 ± 4	7,2 ± 0,2	76 ± 7	6,3 ± 0,3
D	975	116 ± 6	8,5 ± 0,2	104 ± 8	6,4 ± 0,4
E	1150	80 ± 3	10,2 ± 0,3	118 ± 5	6,4 ± 0,4
F	1125	69 ± 4	10,7 ± 0,2	162 ± 7	7,5 ± 0,3
G	1200	51 ± 3	8,8 ± 0,2	180 ± 8	8,1 ± 0,3
H	1300	60 ± 3	9,2 ± 0,2	144 ± 11	9,4 ± 0,3

T: Temperatura de sinterização;

MRF: Módulo de resistência à flexão.

Observa-se na Tabela 5 que o valor da resistência à abrasão profunda é afetado pela adição de partículas de ZrSiO₄, diminuindo da composição A para B e aumentando de B para D. Percebe-se também que a resistência à flexão aumentou da A para B e diminuiu de B para C. Esta variação ocorreu em função das diferenças de composição e também das diferentes temperatura em que as composições foram sinterizadas. De fato, comparando a composição B com a E, por exemplo, pode-se observar uma diminuição da resistência a abrasão profunda, mesmo que esta última contenha uma quantidade maior de ZrSiO₄. Entretanto, a composição B apresenta menor porosidade que a E (Tabela 5), indicando maior grau de densificação. Isto ocorreu porque a composição B contém maior quantidade de frita e na temperatura de sinterização forma uma quantidade maior de fase líquida que, por sua vez, aumenta a densidade do material. Este fato será comprovado mais adiante na avaliação da microestrutura realizada por meio de MEV.

O resultado mais significativo de resistência à abrasão profunda e resistência à flexão, dentre as várias composições apresentadas na Tabela 5, foi obtido para a composição G à temperatura de 1200°C. A microdureza do material também tende a aumentar com o aumento do percentual de ZrSiO₄, apresentando seu valor máximo (9,4 HV) para a composição H à temperatura de 1300°C. Isso ocorreu porque a composição H apresentou maior quantidade de partículas de reforço (ZrSiO₄) e também porque sua temperatura de tratamento térmico foi

elevada. Além disso, em função da elevada quantidade de partículas de reforço adicionadas nesta composição, há maior probabilidade do indentador alcançar uma ou um conjunto de partículas de $ZrSiO_4$, o que resulta em maior valor de microdureza.

Para avaliar com mais detalhamento os resultados apresentados anteriormente e também para visualizar a distribuição das partículas de reforço na matriz vitrocerâmica, amostras das composições apresentadas na Tabela 5 foram analisadas por meio de MEV (detector SE) de acordo com as micrografias da Figura 18.

Pode-se observar nessas micrografias que realmente existe um aumento significativo da porosidade à medida que a quantidade de partícula de reforço ($ZrSiO_4$) aumenta, comprovando desta forma os resultados apresentados anteriormente. A partir da Figura 18 D, pode-se observar mais nitidamente as duas fases: a região mais escura representa a matriz vitrocerâmica e a mais clara as partículas de $ZrSiO_4$. De fato, mediante microanálises química de uma microsonda (EDS), estas fases observadas foram confirmadas com a indicação dos elementos químicos zircônio, silício e oxigênio na região clara, e na região escura, os elementos silício, zircônio, alumina e oxigênio.

A composição A, que representa a frita pura, não contém partículas de reforço. Entretanto, observar-se na micrografia referente a esta composição (Figura 18 A) a presença de partículas claras provenientes, provavelmente, de contaminações existentes na própria frita oriundas de seu processo de fabricação.

A microestrutura da composição G, que apresentou o resultado mais significativo de resistência à abrasão profunda e à flexão, é mostrada na Figura 18 G. Pode-se observar que os poros são mais arredondados e em alguns pontos estão bem distribuídos pelo material em confronto com as outras composições, o que contribui para o aumento das suas resistências à abrasão profunda e flexão. Outro fator importante foi a elevada temperatura de sinterização, que provavelmente, permitiu ao fundido atingir uma menor viscosidade e, conseqüentemente, um melhor molhamento das partículas de $ZrSiO_4$. Ao comparar-se a microestrutura da composição G em relação à E, por exemplo, observa-se que a porosidade desta última está situada na interface entre a partícula de reforço e a matriz vitrocerâmica, resultando, desta forma, em uma diminuição das propriedades mecânicas do material. Comparando-se com a composição H (Figura 18 H), que contém 70% de partículas de reforço, e que a princípio poderia apresentar melhor resistência a abrasão profunda, percebe-se que acontece o inverso. Tal comportamento está relacionado com a interface total formada que neste caso é menor já

que a quantidade de fase vítrea também é menor. A formação da interface esta, por sua vez, relacionada com a tensão superficial entre as fases em contato.

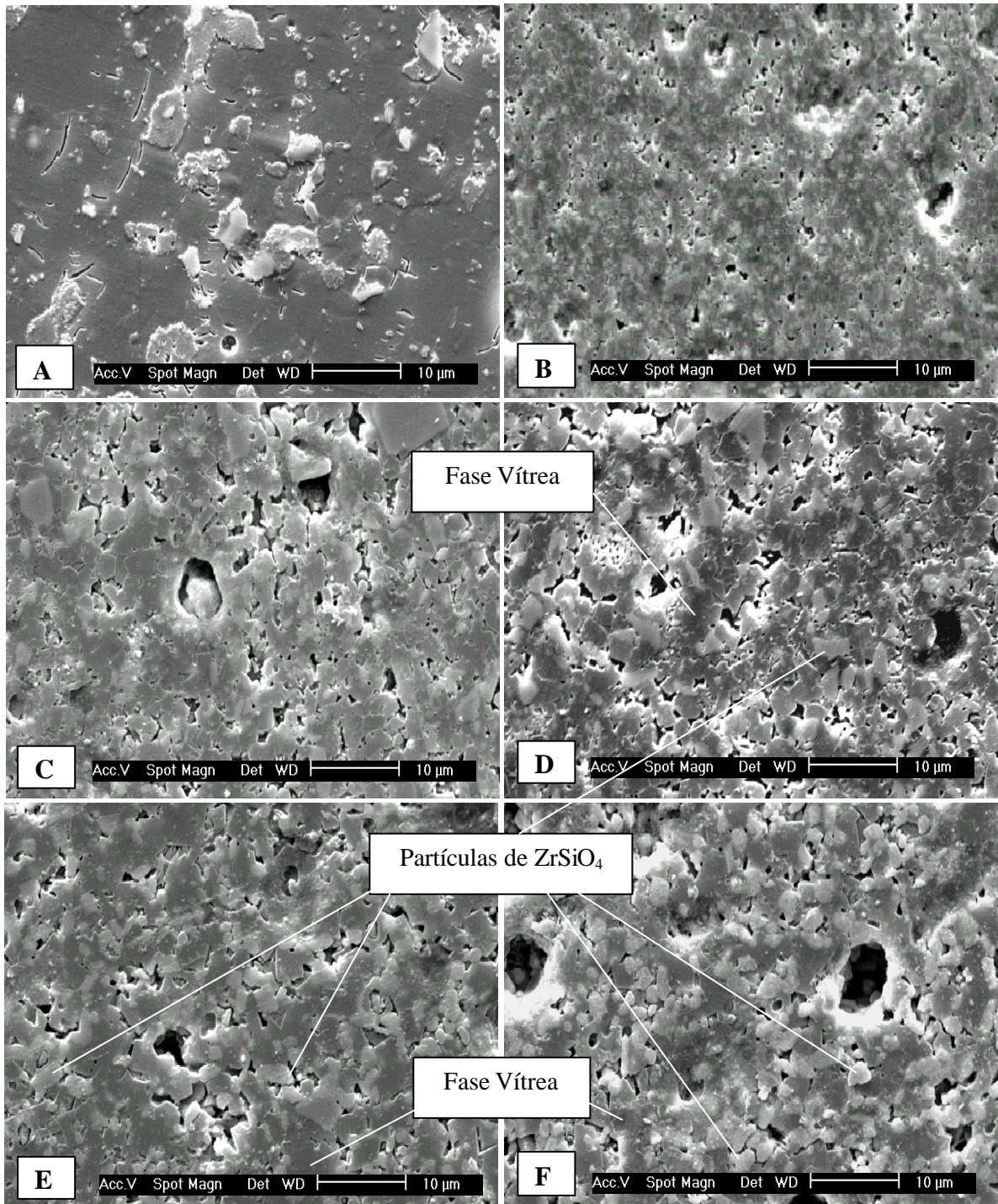


Figura 18 - Micrografias obtidas por MEV (SE) de amostras das composições A, B, C, D, E, F, G e H tratadas termicamente por 10 min (atacadas com HF a 2% por 25s), com aumento de 1500 x

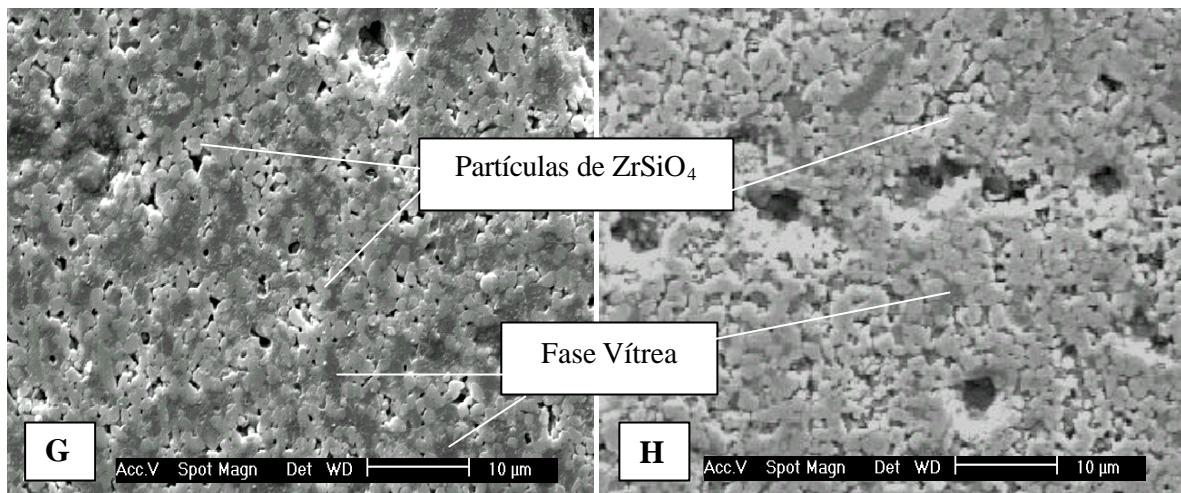


Figura 18 - Micrografias obtidas por MEV (SE) de amostras das composições A, B, C, D, E, F, G e H tratadas termicamente por 10 min (atacadas com HF a 2% por 25s), com aumento de 1500 x. (Continuação)

Nesta etapa do trabalho foi possível observar que ao adicionar quantidades determinadas de $ZrSiO_4$ como partícula de reforço a uma matriz vitrocerâmica (frita do sistema LZSA), obteve-se um incremento na resistência à abrasão profunda especialmente para a composição G, alcançando-se valores de 51 mm^3 para amostras sinterizadas a 1200°C . Dessa forma, essa composição foi escolhida e utilizada para dar continuidade no desenvolvimento deste trabalho.

4.2 OBTENÇÃO DO MATERIAL EXTRUDADO

A preparação e a homogeneização de uma massa para extrusão, em processos industriais, podem ser realizadas das seguintes formas: por laminadores e misturadores no caso de matérias-primas plásticas com elevado conteúdo de água (FACINCANI 2002); por filtro-prensa, onde a massa pode ser homogeneizada como uma pasta líquida e, posteriormente, submetida ao processo de filtro-prensagem para retirar o excesso de água; ou ainda, no caso da mistura de ligantes orgânicos, uma pasta fluida e um pó seco podem ser misturados em misturadores de elevado poder de cisalhamento ou em moinhos especificamente projetados para esta finalidade (REED, 1995). A massa é ainda misturada enquanto se desloca através da seção de alimentação do dispositivo da extrusora (hélice).

Como foi descrito anteriormente no item 3.2 deste trabalho, o método empregado para a homogeneização da composição G com o plastificante (bentonita) foi o da via úmida, garantindo desta forma boa mistura da composição final.

4.2.1 Determinação da quantidade de bentonita

Os resultados referentes à determinação do índice de plasticidade apresentados na Tabela 4, mostraram que as composições G1 e G2 não apresentaram suficiente plasticidade para o processo de extrusão, sendo assim descartadas. As composições G3, G4, G5 e G6 apresentaram valores de índice de plasticidade muito baixos se comparado com o de uma massa de cerâmica vermelha para extrusão, que varia entre 13 e 39 (BARBA, 1997) e, por isso, também foram descartadas. Entretanto, antes de definir que a composição G7 seria a mais adequada em termos de plasticidade, foram realizados alguns testes preliminares de extrusão, com as composições G5 e G6, para comprovar que as mesmas não apresentavam plasticidade suficiente para realizar de forma eficiente o processo de extrusão. Esses testes revelaram que abaixo deste valor (7% em peso de bentonita) há o aparecimento de alguns defeitos durante e após o processo de extrusão, tais como trincas externas e internas, assim como falta de adesão proveniente da baixa plasticidade apresentada pela massa. Além disso, durante o teste foi possível observar que variações de 2% na umidade da massa contribuíram para aumentar o número e a intensidade desses defeitos e, por conseqüência, dificultar o processo de extrusão. Este fato está de acordo com os estudos realizados por Ribeiro et al (2003), pois segundo ele, uma variação de 1 a 3% de umidade numa massa plástica pode não influenciar no processo de extrusão, mas em uma massa com baixa plasticidade provocará uma alteração total da plasticidade e das condições de fluxo através na boquilha da extrusora, em função da menor força de coesão entre as partículas. Dessa forma, fica fácil entender porque é praticamente impossível extrudar as composições G5 e G6, uma vez que elas não apresentam plasticidade por natureza, o que contribui para o aparecimento dos defeitos detectados.

4.2.2 Determinação dos parâmetros de extrusão

A composição G7, escolhida para dar continuidade ao trabalho também, apresentou durante o processo de extrusão alguns problemas, tais como aparecimento de fissuras (trincas) externas e internas. Uma análise mais precisa com o auxílio de um microscópio ótico com aumento de 20 x, na superfície e também na região da fratura dos corpos de prova extrudados, permitiu melhor visualização dos defeitos relacionados. A Figura 19 mostra os defeitos identificados na superfície e na região da fratura dos corpos de prova, após o processo de extrusão.

As Figuras 19 A e 19 B, apresentam as fissuras na aresta e mostram que elas aparecem logo no início do corpo de prova, mantendo-se ao longo de todo o bastão extrudado (Figura 19 C e 19 D). A região da fratura (Figuras 19 E e 19 F) apresenta trincas em várias direções provavelmente por falta de coesão da massa e por sua diferença de velocidade de fluxo no interior da extrusora. Essa diferença existe em função do elevado atrito entre a superfície interna do conjunto canhão/boquilha e a massa, proporcionando, dessa forma, uma diferença entre a velocidade do fluxo de massa do centro para a superfície do corpo de prova no momento da extrusão. O comportamento particular do fluxo depende da geometria do molde e das propriedades de fluxo de cada material. Já os defeitos internos, o “acabamento” da superfície e a orientação das partículas são dependentes do comportamento do fluxo durante a extrusão. Essa diferença pode resultar em uma variação de retração de secagem no interior do material, produzindo uma tensão que é a causa da maioria das trincas e laminações em um produto extrudado (REED, 1995).

Na tentativa de eliminar tais defeitos, foi alterada a quantidade de água na massa, levando em consideração o intervalo entre o limite plástico e o limite líquido apresentado na Tabela 4 para a composição G7. Foi possível observar que a quantidade de água em que houve uma redução significativa do número de defeitos aparentes foi de 23% em peso. Abaixo deste valor, há uma tendência ao aumento do número de defeitos e, acima deste, o material extrudado fica sujeito a deformação, prejudicando o manuseio das peças após o processo de extrusão. Outro fator importante que poderia influenciar no aparecimento dos defeitos e que também foi estudado nesta etapa do trabalho foi a velocidade do fuso (hélice) da extrusora, que é responsável pelo transporte da massa no interior do equipamento e pela velocidade de saída do produto extrudado.

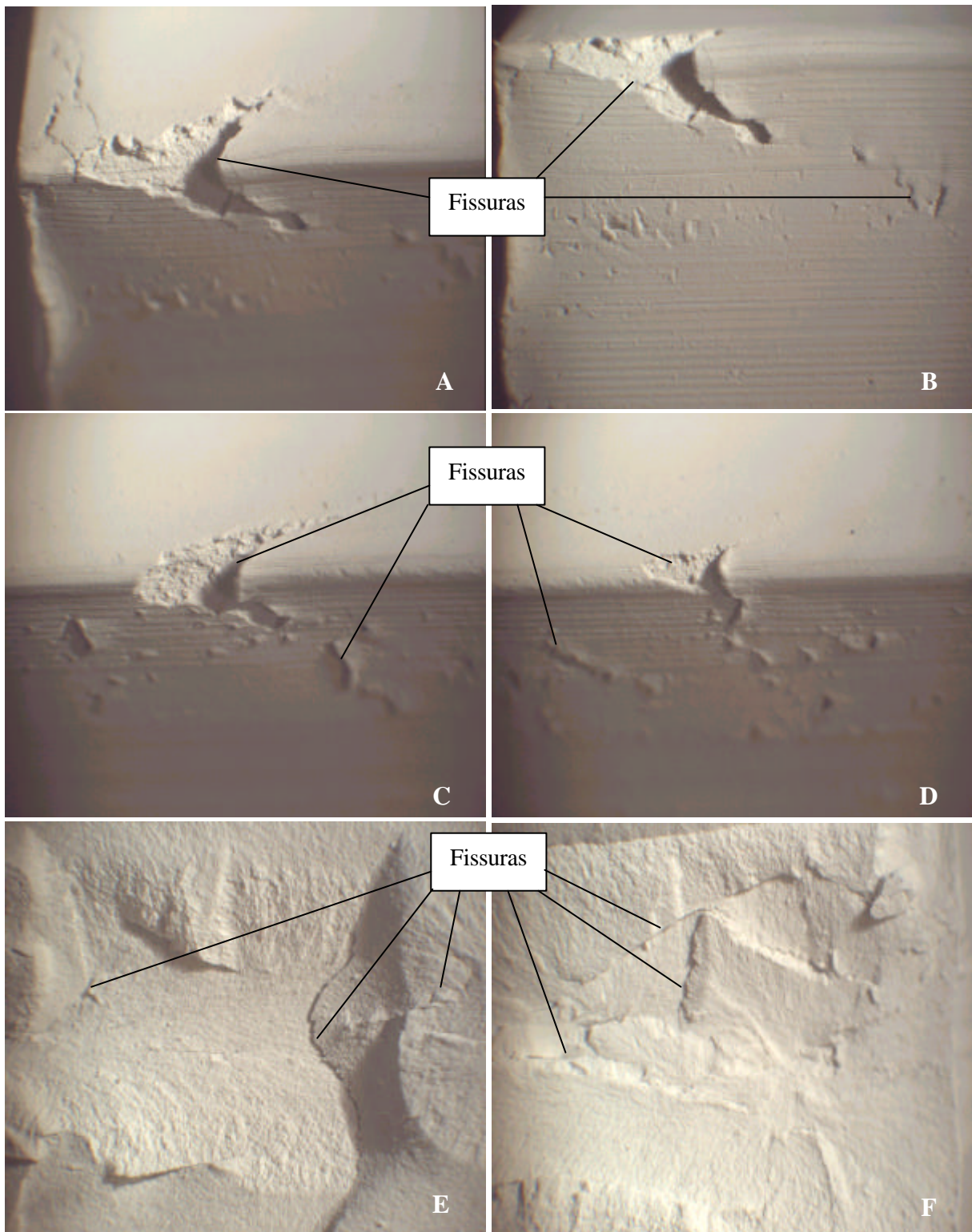


Figura 19 - Avaliação do material extrudado realizada por microscópio ótico: A, B, C e D: superfície; E e F: centro, aumento 20 x

Quanto maior a velocidade do fuso, maior a velocidade de saída do material e, conseqüentemente, maior atrito na saída do molde, promovendo assim, para massas pouco plásticas, o aumento do número de defeitos. Para velocidades mais elevadas, a pressão de extrusão aumenta quase linearmente com a taxa de fluxo. Neste sentido, modificações na velocidade do fuso foram realizadas de modo a avaliar sua influência nos defeitos mencionados anteriormente.

A extrusora de laboratório utilizada para realizar este trabalho opera com uma velocidade padrão de rotação do fuso de 25 rpm (rotação por min.) para extrusão de massas da cerâmica vermelha. A partir desta condição, foram definidas três novas condições de velocidades de rotação para serem testadas: 20, 15 e 10 rpm. Durante os testes, foi observado que houve pequena melhora, ou seja, pequena diminuição na incidência dos defeitos quando a velocidade de rotação foi reduzida de 20 para 15 rpm. Nos outros casos, ou seja, quando a redução foi de 25 para 20 rpm e de 15 para 10 rpm, não houve melhora significativa, permanecendo os mesmos defeitos no material após o processo de extrusão. Este fato indica que mesmo ajustando as condições de umidade da massa e velocidade de rotação do fuso da extrusora, o atrito ainda é muito elevado, o que dificulta o escoamento da massa através do molde da extrusora.

A alternativa encontrada para eliminar os defeitos relacionados anteriormente, foi a modificação das dimensões do conjunto canhão/boquilha da extrusora, de forma a facilitar o escoamento da massa no interior do conjunto. Essa proposta está fundamentada nos estudos realizados por Ribeiro et al (2003) e Reed (1995), pois segundo esses autores, quando se trabalha com massa de baixa plasticidade, deve-se utilizar feiras e moldes (conjunto canhão/boquilha) mais compridas e menos cônicas, ou seja, o ângulo formado entre a parede interna do molde e o fluxo de massa deve ser menor. Reed (1995), indica que o escoamento da massa no interior de um molde cônico é facilitado quando o ângulo de entrada é menor que o ângulo crítico. Segundo Reed (1995), se o ângulo de saída é elevado, a velocidade de fluxo de massa aumenta e com ela o atrito da massa sobre a superfície da feira, já que para igualar as velocidades de saída torna-se necessário utilizar moldes de baixa conicidade. Ribeiro et al (2003), ainda relata que neste tipo de massa (com baixa plasticidade), o atrito sobre a superfície do molde é muito maior que o atrito entre as camadas da massa, porque esta flui com mais facilidade pelo centro, podendo originar tensões nas peças ao saírem do molde. Reed (1995), também afirma que o ângulo de entrada do molde deve ser pequeno o suficiente

para assegurar que nenhum extrudado seja retido no local, pois este pode se tornar muito compactado e mais tarde desprender-se dentro do material extrudado provocando defeitos.

Dessa forma, foi realizado o levantamento das dimensões do conjunto canhão/boquilha da extrusora, para avaliar se seria possível fazer alguma alteração. Para ilustrar, a Figura 20 mostra o desenho esquemático do conjunto canhão/boquilha da extrusora.

Como pode ser observado na Figura 20, o comprimento total do canhão é de 89,7 mm, indicando que a massa percorre um longo caminho até ser moldada pela boquilha. Essa distância faz com que o atrito entre a massa e a superfície da parede interna do canhão aumente, dificultando o escoamento através do canhão.

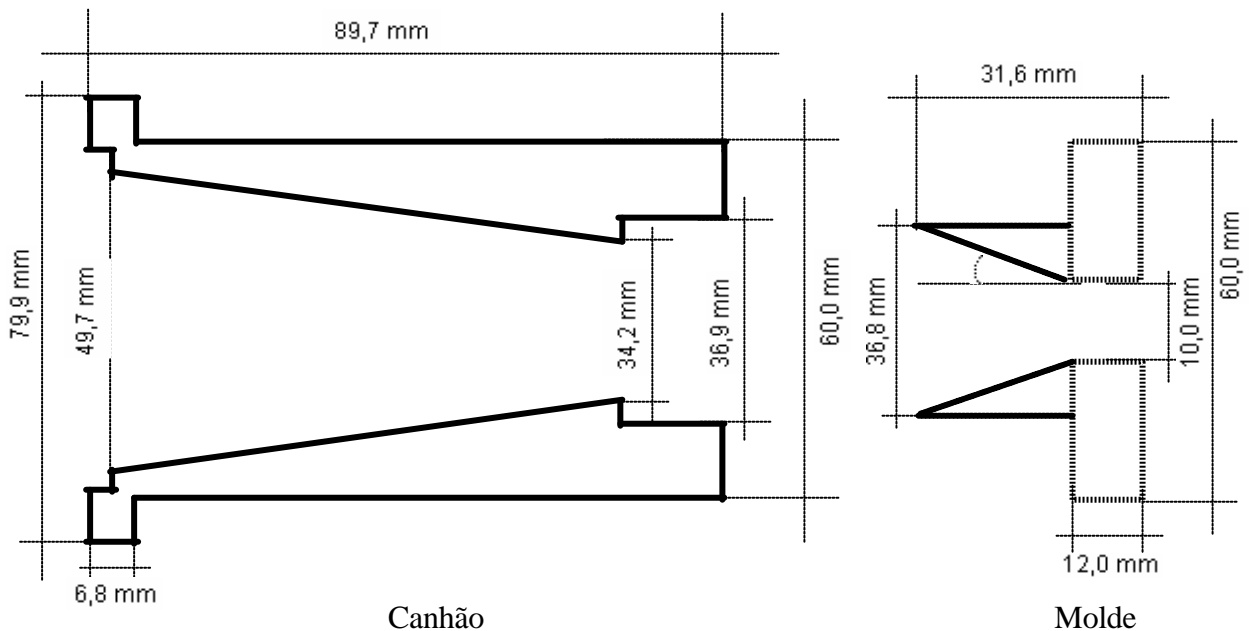


Figura 20 - Desenho esquemático do conjunto canhão/boquilha da extrusora

A Figura 20 mostra ainda que o ângulo entre a parede interna e o fluxo de saída do material é de 25° e este pode ser inadequado para a extrusão da composição em estudo. Após a avaliação do desenho esquemático do conjunto canhão/boquilha, a primeira alteração proposta foi a de reduzir o comprimento do canhão da extrusora para diminuir o atrito específico e a pressão de extrusão. Para diminuir ainda mais o atrito entre a massa e a parede interna do conjunto canhão/boquilha, o ângulo poderia ser reduzido. Então foi projetado um novo conjunto canhão/boquilha levando em consideração as alterações propostas

anteriormente. A Figura 21 apresenta o desenho esquemático do novo conjunto canhão/boquilha projetado.

A Figura 21 mostra que a redução do comprimento do conjunto canhão/boquilha foi de 54,5%, passando de 89,7 para 40 mm. Isso indica que o fluxo de massa percorrerá um caminho mais curto através do canhão até chegar ao molde. Além disso, o ângulo do molde foi reduzido contribuindo para uma redução da velocidade de fluxo de massa na saída do molde.

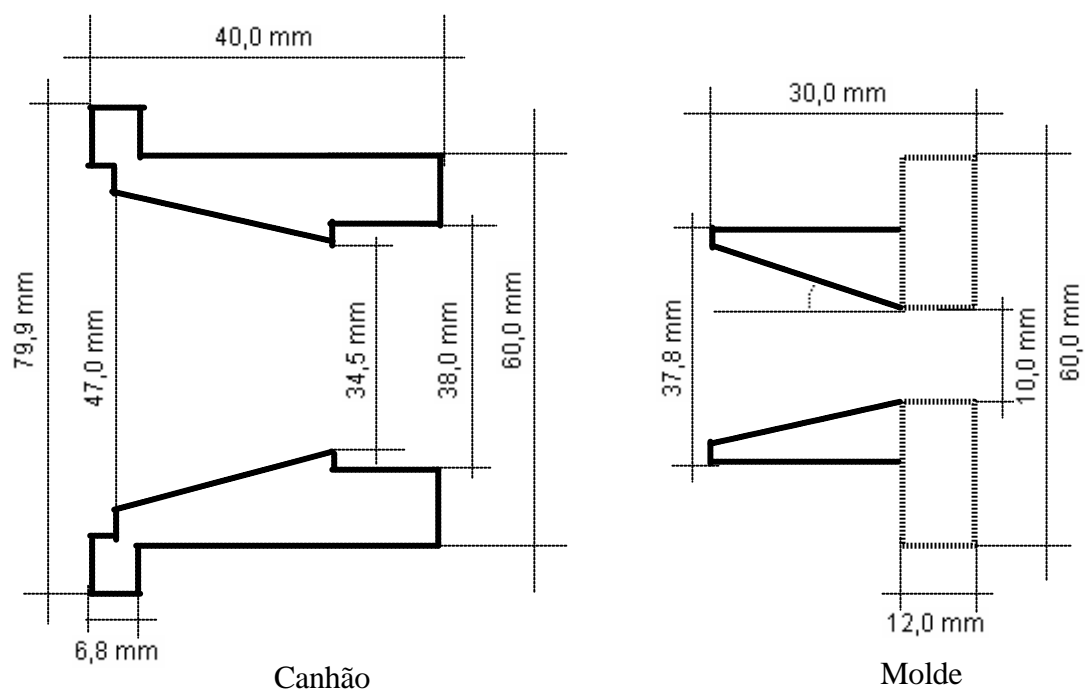


Figura 21 - Desenho esquemático do novo conjunto canhão/boquilha da extrusora projetado

De posse deste novo conjunto canhão/boquilha projetado, este foi acoplado à extrusora e um novo teste de extrusão foi realizado para avaliar o comportamento e as características do material durante e após a extrusão. Para este novo teste, manteve-se a umidade da massa em 23%, conforme determinado anteriormente, e a velocidade padrão de rotação do fuso (25 rpm). Uma avaliação do material após o teste indicou uma redução significativa na incidência e no número de defeitos aparentes a valores próximos de zero. As fissuras internas mencionadas anteriormente haviam desaparecido. Isso aconteceu provavelmente porque o

novo conjunto canhão/boquilha promoveu um equilíbrio nas velocidades de saída da massa (do centro para a superfície interna do canhão), eliminando assim as tensões formadas no interior da peça ao sair do molde. Entretanto, apesar da melhora observada, ainda foi possível detectar o aparecimento de pequenas fissuras externas ao longo do material extrudado, como mostra a Figura 22.

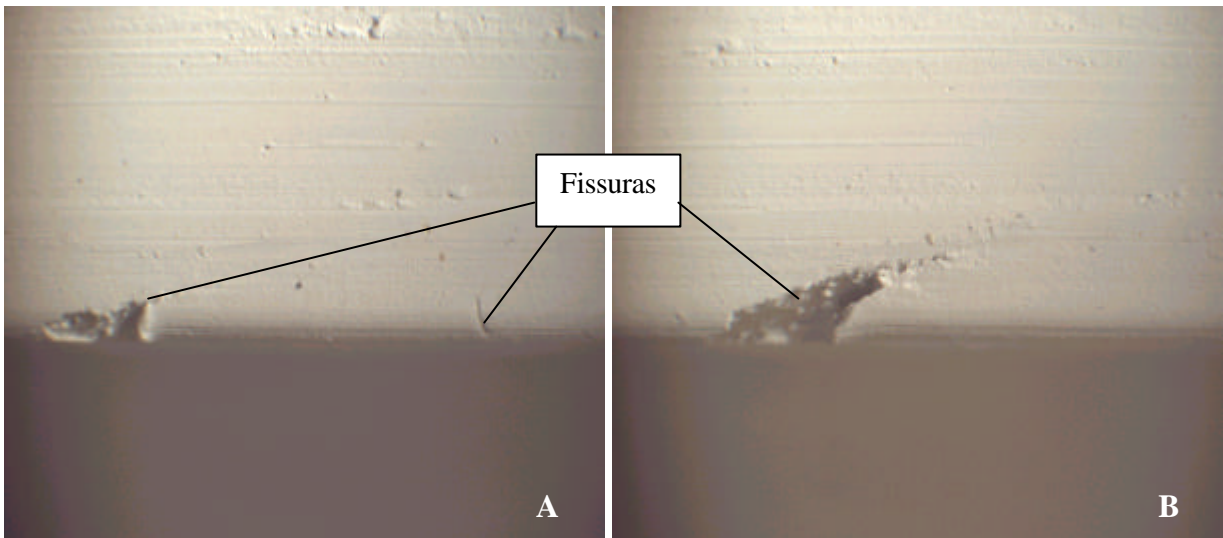


Figura 22 - Avaliação realizada por microscópio ótico na superfície do material com aumento de 20 x

Pode-se observar nesta figura que o tamanho das fissuras na aresta do corpo de prova diminuiu se comparado com aquelas mostradas nas a Figura 19 A, 19 B, 19 C e 19 D. Entretanto, essas fissuras apareciam no bastão extrudado com frequência irregular. Este fato indica que o atrito entre a massa e a superfície interna da saída da boquilha ainda é elevado. Para resolver o problema, a alternativa encontrada foi a de reduzir a velocidade do fuso da extrusora, levando em consideração o teste de velocidade realizado antes de projetar o novo conjunto canhão/boquilha. Dessa forma, a velocidade de rotação escolhida foi de 15 rpm, pois nessa mesma velocidade o material extrudado apresentou uma pequena diminuição dos defeitos. Então, mais um teste foi realizado e o resultado alcançado nesta etapa do trabalho foi positivo, sendo que nestas condições de umidade da massa e velocidade de rotação do fuso, foi possível obter um material extrudado isento de defeitos superficiais e internos. Cabe ainda ressaltar que a pressão de vácuo dentro da câmara da extrusora foi mantida em 80 Pa. Para

ilustrar, a Figura 23 mostra o processo de extrusão e a obtenção dos corpos de prova extrudados.

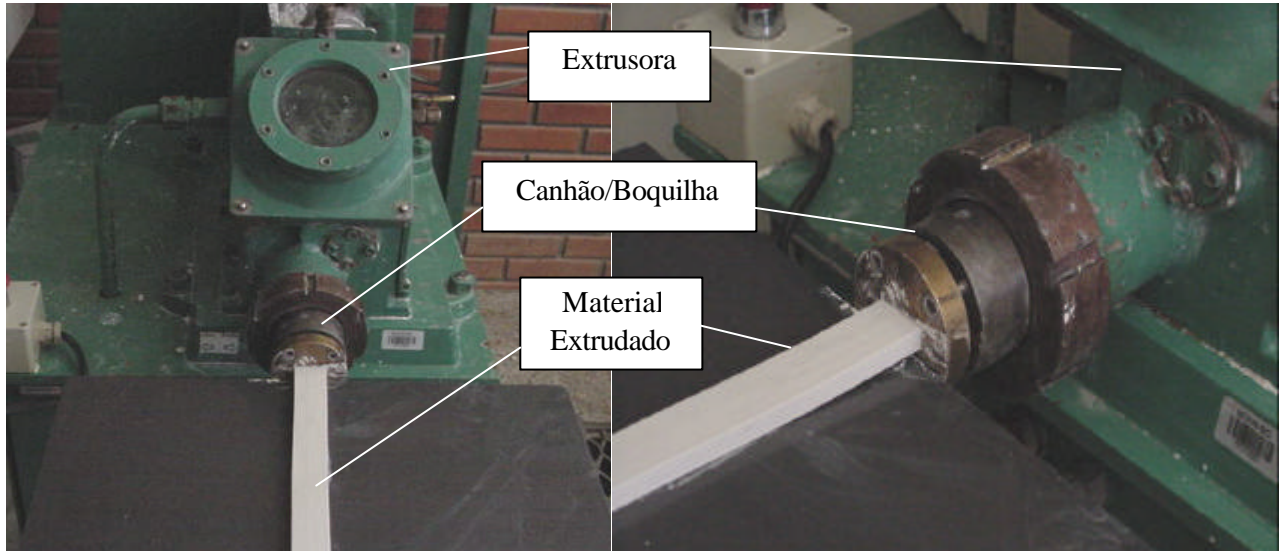


Figura 23 - Processo de extrusão da composição G7

Apesar do sucesso na obtenção de corpos de prova extrudados isentos de defeitos aparentes, foi realizada uma avaliação na região da fratura do corpo de prova com auxílio de um microscópio ótico para identificar possíveis defeitos como microtrincas no interior do material, que não foi possível observar a olho nu após o processo de extrusão e que poderiam estar sendo causados pelo conjunto canhão/boquilha projetado.

A Figura 24 apresenta micrografias referentes a região central das amostras, obtidas em microscópio ótico com aumento de 230 x.

Como podemos observar nestas micrografias, as regiões centrais das amostras analisadas não apresentam defeitos, indicando que as diferenças de velocidade de fluxo da massa no interior fiera foram reduzidas e que o processo de extrusão foi efetuado adequadamente resultando em um material isento de defeitos.

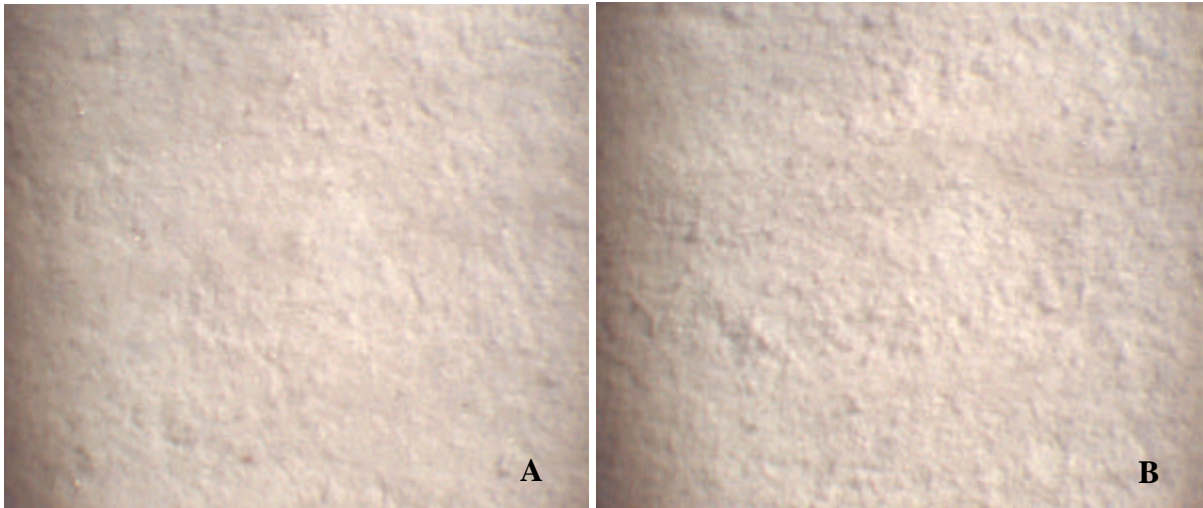


Figura 24 - Micrografia referente a região central do material (G7).

Aumento: 230 x em microscópio ótico

Dessa forma, foram definidas as seguintes condições da massa e do equipamento para a extrusão da composição G7:

- Umidade da massa: 23%;
- Pressão da câmara de vácuo: 80 Pa;
- Rotação do fuso da extrusora: 15 rpm.

Uma vez determinado os parâmetros de controle de processamento da massa e os parâmetros do processo de extrusão, a massa G7 foi caracterizada e os resultados são apresentados a seguir.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO G7

Uma vez comprovado que o processo de extrusão foi realizado de forma a se obter corpos de prova sem defeitos aparentes (superficiais e internos), foi retirada uma amostra da composição G7 para realizar sua caracterização química e de distribuição de tamanho de partícula. A Tabela 6 apresenta uma comparação da análise química da composição G7 com as matérias-primas individuais. Pode-se observar na Tabela 6 que a composição G7 apresenta uma redução significativa da quantidade de óxido de silício (Quartzo), óxido de alumínio

(Alumina) e óxido de lítio (Li_2O) se comparada com a frita (LZSA). Entretanto, a quantidade de ZrO_2 aumentou em função da elevada quantidade (60%) de ZrSiO_4 adicionada à frita LZSA para se obter o compósito.

A Tabela 6 mostra ainda que a composição G7 apresentou perda ao fogo de 1,34 %. Isso aconteceu porque a bentonita adicionada ao compósito apresenta perda ao fogo de 6,74%.

Tabela 6 - Comparativo entre a composição química da G7 com às matérias-primas individuais

Óxidos Presentes (% em massa)	Matérias-Primas			
	Frita (LZSA)	ZrSiO ₄	Bentonita	Composição G7
SiO ₂	59,77	31,14	60,96	47,78
Al ₂ O ₃	13,18	1,99	19,83	8,74
Fe ₂ O ₃	0,16	0,09	5,35	0,47
CaO	0,66	0,05	1,22	0,52
Na ₂ O	0,84	0,01	2,29	0,77
K ₂ O	0,37	<0,01	0,77	0,16
MnO	0,05	0,05	0,03	0,06
TiO ₂	0,06	0,21	0,40	0,14
MgO	<0,01	0,11	2,35	0,23
P ₂ O ₅	0,84	<0,01	0,06	0,36
ZnO	0,15	-	-	-
Li ₂ O	8,75	-	-	3,12
ZrO ₂	15,16	65,94	-	36,15
P. F.	-	0,41	6,74	1,34

PF: Perda ao fogo.

A Figura 25 mostra como ficou a distribuição de tamanho de partículas da nova composição. O processo de micronização na preparação de um pó ajuda a diminuir ainda mais a granulometria das partículas, aumentando a superfície livre específica e, por consequência aumentando a reatividade durante o processo de sinterização. Também pode-se obter uma distribuição de tamanhos mais homogênea. A curva de distribuição de tamanhos de partículas da composição G7 (Figura 25) apresenta formato quase bi-modal, diferente se comparada às curvas individuais da frita e do ZrSiO_4 (Figuras 14 e 15). Isso ocorreu em função da mistura

de ambos para obter-se a composição em estudo. O tamanho médio de partículas determinado para esta composição foi de 2,93 μm .

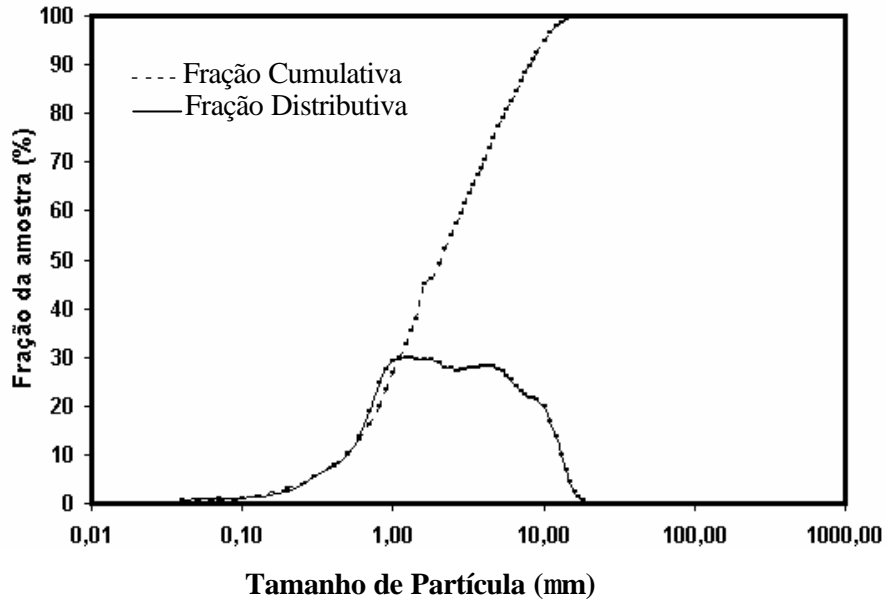


Figura 25 - Distribuição de tamanho de partículas da composição G7

Nesta etapa também foi investigada a temperatura de cristalização da composição G7, determinada por ATD, cujo termograma é mostrado na Figura 26.

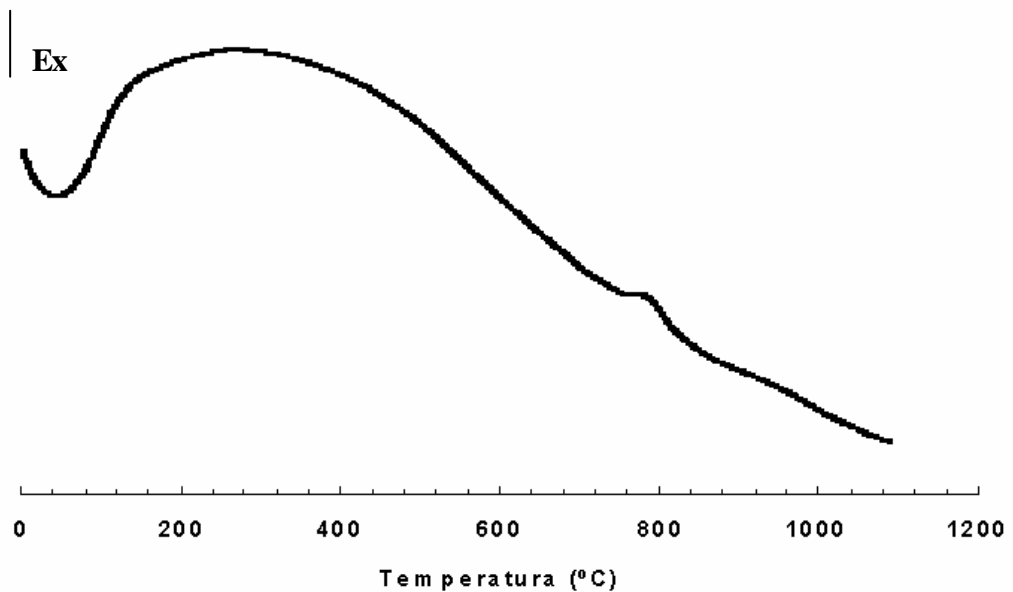


Figura 26 - Análise térmica diferencial da composição G7

A Figura 26 indica que o pico referente à cristalização na composição G7, ocorreu na temperatura de 780°C. Da mesma forma que foi observado anteriormente na Figura 16, houve uma redução na altura do pico de cristalização da composição G7 apesar da temperatura manter-se a mesma. Este fato reforça a discussão exposta no item 4.1.1 deste trabalho, indicando que a cristalização ocorre somente na fase vítrea, ou seja, na matriz vitrocerâmica (frita LZSA).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL EXTRUDADO

4.4.1 Estudo da secagem

Uma vez realizada a caracterização da composição G7, foi extrudado uma quantidade determinada de corpos de prova, e posteriormente submetidos à determinação da umidade, retração de secagem, densidade aparente a seco e resistência à flexão, cujos resultados são mostrados na Tabela 7, comparativamente a três argilas típicas ensaiadas nas mesmas condições. As argilas utilizadas para a comparação são argilas ílticas e a plasticidade aumenta de A para C.

Tabela 7 - Umidade, retração de secagem, densidade aparente a seco e MRF da composição G7 e das argilas A, B e C

Material	Umidade (%)	Retração de secagem (%)	Dap à Seco (g/cm³)	MRF à Seco (MPa)
G7	20,5 ± 0,3	1,9 ± 0,2	2,12 ± 0,1	11,1 ± 0,2
Argila A	24,1 ± 0,4	7,1 ± 0,3	2,00 ± 0,2	8,8 ± 0,4
Argila B	21,9 ± 0,5	7,7 ± 0,2	1,97 ± 0,2	13,7 ± 0,5
Argila C	26,1 ± 0,2	9,0 ± 0,4	1,85 ± 0,2	16,8 ± 0,8

Dap: Densidade Aparente;

MRF: Módulo de resistência à flexão.

4.4.1.1 Umidade do material após a extrusão

A quantidade de água adicionada à composição G7 para realizar a extrusão foi de 23%, conforme descrito anteriormente. Entretanto, pode-se observar na tabela 7 que a umidade medida no material extrudado foi de 20,5% indicando que houve uma redução de 2,5% no valor da umidade durante o processo de extrusão. Essa diferença entre a umidade antes e após a extrusão, pode ter ocorrido devido à ação do vácuo dentro da câmara da extrusora e também ao aumento de temperatura da massa durante o processo de extrusão. A função do vácuo é retirar o ar do interior da massa, proporcionando maior compactação, e nesse processo ocorre também a retirada da umidade. O aumento de temperatura no interior da extrusora ocorre em função do atrito que existe entre a massa e os componentes mecânicos da extrusora. Outro fato que contribuiu para essa variação da umidade antes e após a extrusão foi a reduzida plasticidade da composição que facilita sua secagem.

4.4.1.2 Secagem

A fase de secagem tem a função de reduzir o conteúdo de água necessário à moldagem da peça. À medida que se desenvolve a operação de secagem, a água da superfície evapora e a água do interior da peça migra para a superfície, tornando o processo repetitivo. Em função disso, as partículas vão se aproximando de modo que se produz uma contração linear da peça e quando as partículas entram em contato umas com as outras, a velocidade de contração diminui, sendo que seu valor máximo é alcançado quando todas as partículas estão em contato. Ao prosseguir com a secagem, parte do espaço situado entre as partículas deixa de ser ocupado pela água e nesse momento a secagem acontece por fluxo capilar e por evaporação dentro dos poros. Segundo Reed, (1995), a retração de secagem para produtos extrudados geralmente está compreendida entre 1 e 5%. A secagem de materiais obtidos pela conformação plástica deve ser realizada de forma lenta para evitar tensões no interior das peças, ocasionadas pela elevada velocidade de saída da água. Neste trabalho, os corpos de prova extrudados foram colocados inicialmente para secar à temperatura ambiente em função de sua elevada quantidade de água.

As Figuras 27 e 28 apresentam os resultados das medidas de retração de secagem da composição G7, realizada com o auxílio de um dilatômetro à temperatura de 150°C, com taxa

de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. e comparado com as argilas A, B e C, ensaiadas nas mesmas condições.

A retração de secagem apresentada pelo material em estudo foi de 1,9%, conforme indicada na Tabela 7. Pode-se observar claramente na Figura 27 que existe uma diferença de retração de secagem entre a composição G7 e as argilas e essa diferença pode ser explicada pelo simples fato de que a composição G7 foi obtida a partir de materiais que não apresentam plasticidade (frita e ZrSiO_4), e pela reduzida quantidade de ligante (bentonita), se comparada com as argilas que são plásticas por natureza.

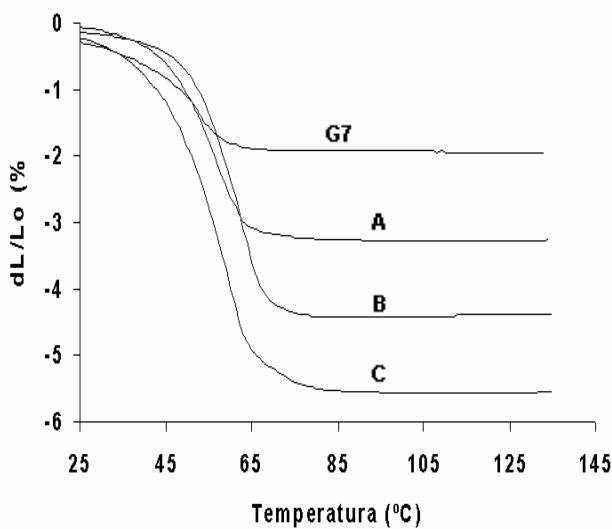


Figura 27 - Retração de secagem: G7; A: argila A; B: argila B e C: argila C

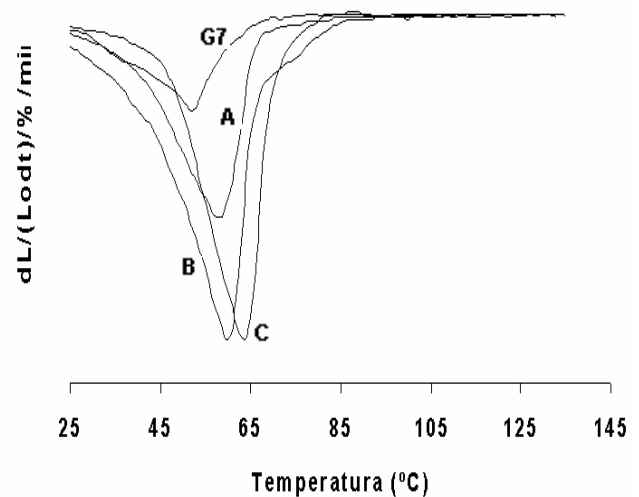


Figura 28 - Derivada primeira da curva de retração de secagem: G7; A: argila A; B: argila B e C: argila C

Este fato influencia diretamente a temperatura onde ocorre a máxima velocidade de secagem dessa composição, indicada pela derivada primeira da curva de retração em função da temperatura (Figura 28). Dessa forma fica claro que a composição em estudo perde umidade mais rápido que as argilas, facilitando o processo de secagem e reduzindo os riscos de aparecimento de defeitos oriundos desta etapa.

4.4.1.3 Densidade aparente (D_{ap}) a seco

A densidade aparente permite avaliar a porosidade aberta das peças após o processo de conformação. O material extrudado após o processo de secagem apresentou um valor de

densidade aparente de $2,12 \text{ g.cm}^{-3}$, valor relativamente maior que os apresentados pelas argilas (Tabela 7). Isto parece indicar que o material apresenta uma D_{ap} acima da média para materiais extrudados. Entretanto, deve ser considerado que a composição G7 tem elevada quantidade de ZrSiO_4 (densidade real dos sólidos de $4,6 \text{ g.cm}^{-3}$) e que por isso o valor da densidade aparente dos corpos de prova é elevado.

A densificação das amostras secas, ou seja, o grau de densificação obtido no processo de secagem, foi determinado levando em consideração a densidade real do pó e a densidade aparente das amostras extrudadas secas, tal que a densidade relativa obtida foi de 64%. Este fato demonstra que a distribuição de tamanhos de partículas obtida na micronização das matérias-primas, a otimização e o controle do processo de extrusão junto com o controle dos parâmetros de processamento, proporcionaram a obtenção de um corpo bem compacto. Em geral, pós compactados uniaxialmente ou prensados, atingem valores de densidade relativa de aproximadamente 50 a 55%.

4.4.1.4 Módulo de resistência à flexão (a seco)

O módulo de resistência à flexão (a seco) é um fator importante, pois determina o quanto uma peça cerâmica irá suportar de forma íntegra as tensões ou vibrações durante o transporte numa linha de produção, manuseio ou no processo de acabamento superficial. A composição G7 apresentou um módulo de resistência à flexão a seco igual a 11,1 MPa que se comparado com o das argilas B e C é um valor menor. Entretanto, comparando este valor com a argila A, observa-se que ele é maior. Este fato comprova que a adição de 7 % em peso de bentonita na composição G e as condições em que a massa (G7) foi extrudada, permitiu a obtenção de corpos de prova isentos de defeitos. Isso contribuiu para que a composição G7 apresente após o processo de secagem um módulo de resistência à flexão relativamente elevado.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos referentes à avaliação do comportamento térmico da composição G7.

4.4.2 Sinterização do material extrudado

Após a caracterização inicial dos corpos de prova obtidos por extrusão, foi realizado um estudo para avaliar o comportamento térmico da composição G7, por meio da determinação da curva de retração térmica linear e densidade relativa das amostras tratadas termicamente (Figuras 29 e 30).

Ao comparar os resultados da medida de retração térmica linear da composição G (Figura 17) com os apresentados pela composição G7 (Figura 29), percebe-se claramente que houve uma redução de 16 para 13,5%, da mesma forma que a temperatura em que ocorre à máxima retração também diminuiu, passando de 1200 para 1150°C.

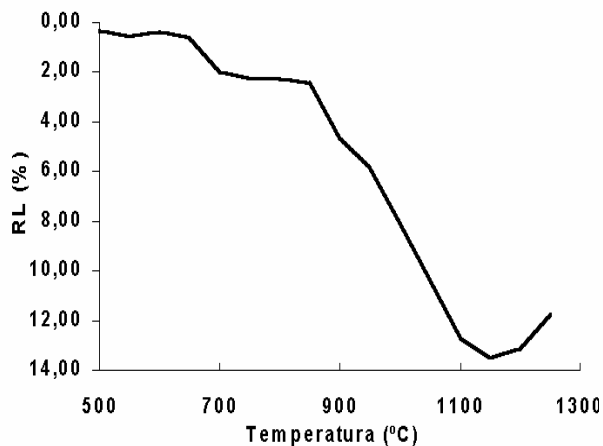


Figura 29 - Retração térmica linear da composição G7

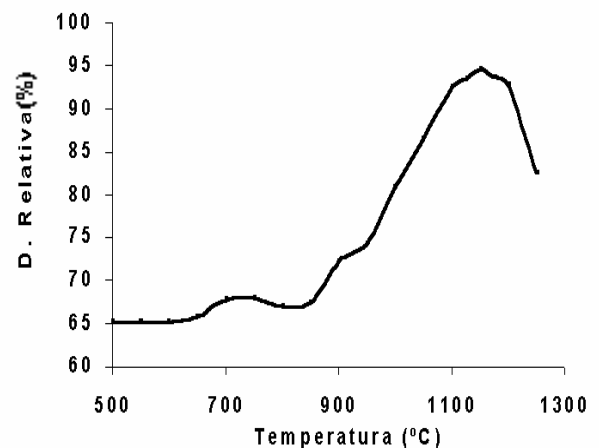


Figura 30 - Densidade relativa da composição G7

Essa redução na temperatura de máxima RL ocorreu em função da considerável quantidade de bentonita adicionada à composição G, para se obter a composição G7, pois a mesma apresenta elevada quantidade de óxidos “fundentes” como o Fe_2O_3 , Na_2O e MgO que contribuem para o aumento da quantidade de fase líquida formada no interior do material durante o tratamento térmico, diminuindo, desta forma, a temperatura e o intervalo de sinterização. Isto está de acordo com os resultados apresentados na Figura 30 que mostra a evolução da densidade relativa em função da temperatura. A densidade relativa da composição G7 a 1150 °C é de 94,5% sendo este valor maior que o da composição G apresentado anteriormente.

A Figura 29 mostra ainda que a densificação da composição G7 iniciou por volta de 640°C e sua taxa foi reduzida, a 700°C, provavelmente devido ao início do processo de cristalização. Segundo Montedo (2005), a cristalização no sistema LZSA é do tipo superficial e como o material foi obtido a partir de um pó com diâmetro médio de partículas entre 2,5 e 3,5 μm , ou seja, com elevada área superficial específica, a elevada velocidade de cristalização impediu o avanço do processo de densificação. Outro fato que deve ser considerado é que com o início da cristalização, a viscosidade do sistema aumenta muito e por conseqüência diminui a taxa de densificação, já que o mecanismo de sinterização atuante em vidros é o de fluxo viscoso (SHYU & LEE, 1995). De fato, analisando-se a figura 26, pode-se perceber que o início da cristalização ocorre por volta de 766°C. A 850°C a RL voltou a aumentar, como mostra a Figura 29, devido ao término do processo de cristalização, que deve ter levado, com o aumento da temperatura, a uma redução da viscosidade da fase líquida existente. Este novo evento de retração do material ocorreu até 1150°C. Um ulterior aumento de temperatura, isto é, de 1150 a 1250°C, provocou a expansão causada pela fusão do vitrocerâmico.

4.4.2.1 Tratamento térmico

Neste item serão apresentados os resultados referentes ao tratamento térmico da composição G7 extrudada sendo que este estudo foi realizado variando o tempo de patamar em função da temperatura, tomando como base as temperaturas próximas ao ponto de máxima RL. A finalidade é avaliar a influência do tempo e temperatura nas propriedades mecânicas (resistências à abrasão profunda e à flexão) do material e determinar qual o tempo de patamar em que se alcança as melhores propriedades. A Tabela 8 apresenta as médias (10 corpos de prova para cada condição) de densidade relativa, resistências à abrasão profunda e o módulo de resistência à flexão das amostras em função do tempo e da temperatura.

Podemos observar na Tabela 8 que ao se aumentar o tempo de permanência do material na temperatura de 1125°C a densidade relativa e a resistência à abrasão profunda tenderam a aumentar gradativamente de 93,6 para 94,1% e 65 para 56 mm^3 , respectivamente. O pequeno aumento de densidade relativa, promoveu uma melhora significativa do módulo de resistência à flexão de 153 para 220 MPa. Isso aconteceu, provavelmente, por que ao aumentar o tempo de patamar, ou seja, o tempo de permanência das peças na referida

temperatura, ocorreu diminuição da viscosidade da fase líquida (matriz vitrocerâmica), favorecendo a densificação do material e conseqüente melhora nas propriedades.

Tabela 8 - Densidade relativa; resistência à abrasão profunda e módulo de resistência à flexão da composição G7

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Densidade Relativa (%)	Abrasão Profunda (mm³)	Módulo Resistência à Flexão (MPa)
1125	10	93,6 ± 0,2	65 ± 4	153 ± 1
	20	93,0 ± 0,2	60 ± 3	177 ± 8
	30	93,6 ± 0,3	57 ± 4	207 ± 9
	60	94,1 ± 0,3	56 ± 4	220 ± 7
1150	10	94,5 ± 0,2	51 ± 3	222 ± 8
	20	94,1 ± 0,2	51 ± 3	200 ± 1
	30	93,5 ± 0,3	56 ± 3	198 ± 9
	60	93,0 ± 0,2	57 ± 4	190 ± 1
1175	10	93,2 ± 0,3	57 ± 3	200 ± 7
	20	93,0 ± 0,2	58 ± 4	192 ± 8
	30	92,6 ± 0,3	59 ± 5	190 ± 8
	60	91,2 ± 0,4	58 ± 3	188 ± 8

Para confirmar este fato foi realizada uma avaliação por meio de MEV na região da fratura das amostras tratadas termicamente.

A Figura 31 mostra as micrografias da composição G7 tratada à temperatura de 1125°C por 10, 20, 30 e 60 min. Observa-se nesta figura que a porosidade realmente diminuiu de A para D, confirmando os resultados apresentados na Tabela 8. Percebe-se também, que os poros são mais arredondados a medida em que o tempo de sinterização (patamar) aumentou e isto refletiu diretamente na melhora das propriedades do material. Quando se aumentou a temperatura de 1125 para 1150°C (Tabela 8), o material apresentou o valor máximo de densidade relativa (valor esse que já foi indicado pela curva de densidade relativa da Figura 30), para o tempo de patamar igual a 10 min.

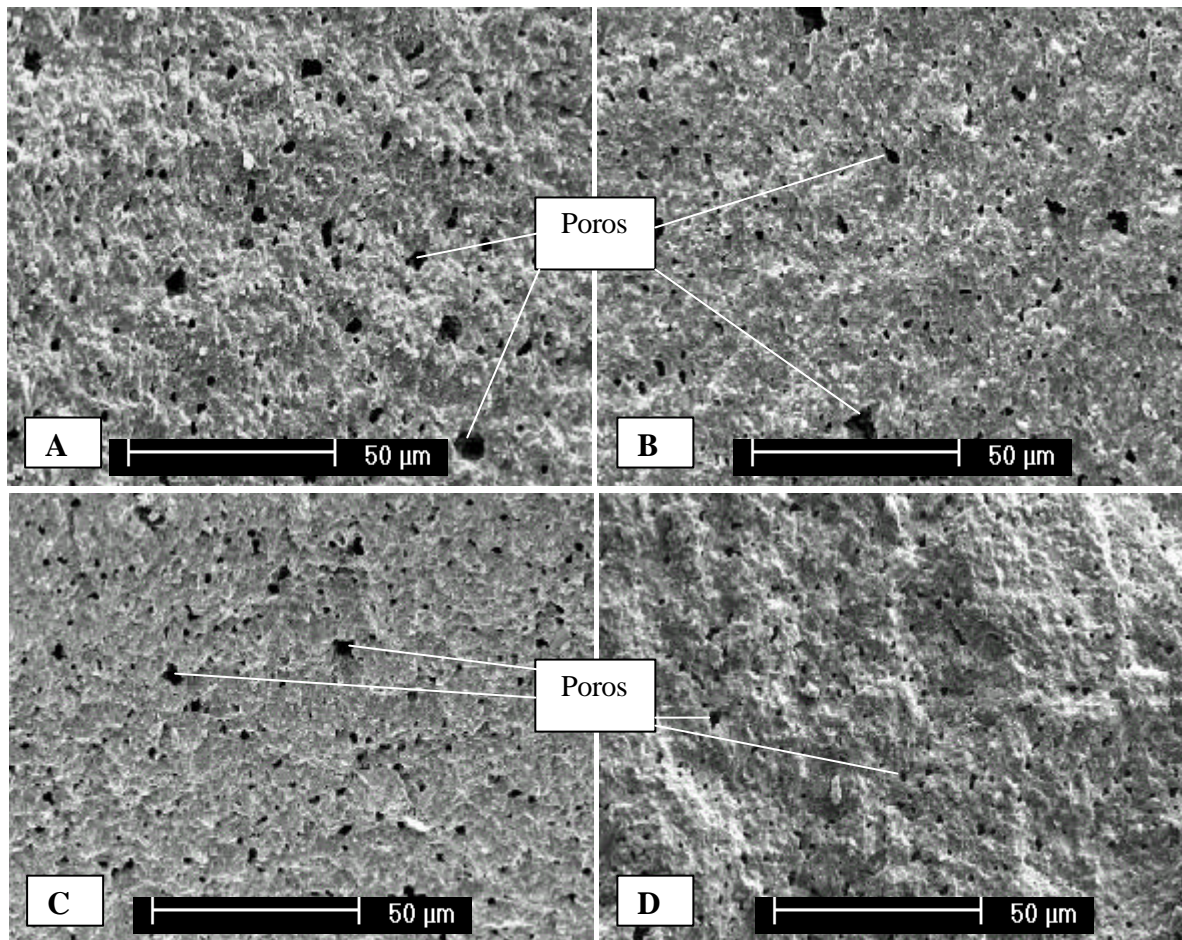


Figura 31 - Micrografias da superfície de fratura da composição G7 tratada termicamente a temperatura de 1125°C; A: 10 min, B: 20 min, C: 30 min e D: 60 min (aumento de 400 x); sem ataque

Aumentar a temperatura significa fornecer mais energia térmica ao sistema, que por sua vez faz com que as reações do processo de sinterização aconteçam de forma mais rápida o que resulta em uma maior densificação em menor tempo. Este fato se refletiu diretamente na resistência à abrasão profunda e no módulo de resistência à flexão, pois nestas condições de temperatura e tempo (1150°C por 10 min) o material apresentou o valor máximo dessas propriedades (51 mm³ e 222 MPa, respectivamente). Entretanto, quando se aumentou o tempo de patamar mantendo-se a temperatura de 1150°C, percebe-se claramente uma tendência à diminuição gradativa nas propriedades mecânicas do material, provavelmente, em função do aumento da porosidade interna. Para comprovar este fato foi realizada uma avaliação por meio de MEV e os resultados serão apresentados mais adiante. Ao se aumentar a temperatura de 1150 para 1175°C também se observa que a densidade relativa diminui e essa redução fica

mais evidenciada quando se aumenta o tempo de patamar. A resistência à abrasão profunda e o módulo de resistência à flexão também diminuem para estas condições.

A Figura 32 mostra as micrografias obtidas por MEV em regiões de amostras tratadas termicamente a 1150°C por 10 e 30 min e 1175°C por 10 e 30 min. A figura 32 A indica que o material tratado nestas condições de temperatura e tempo, apresentou poros pequenos, arredondados e bem distribuídos se comparados com as figuras 32 B, 32 C e 32 D. Entretanto, o aumento do tempo de patamar (Figura 32 B) resulta em um aumento de porosidade total do material e por conseqüência uma diminuição das suas propriedades (Tabela 8) e o mesmo acontece com o material tratado a temperatura de 1175°C nos tempos de 10 e 30 min de patamar (Figura 32 C e 32 D).

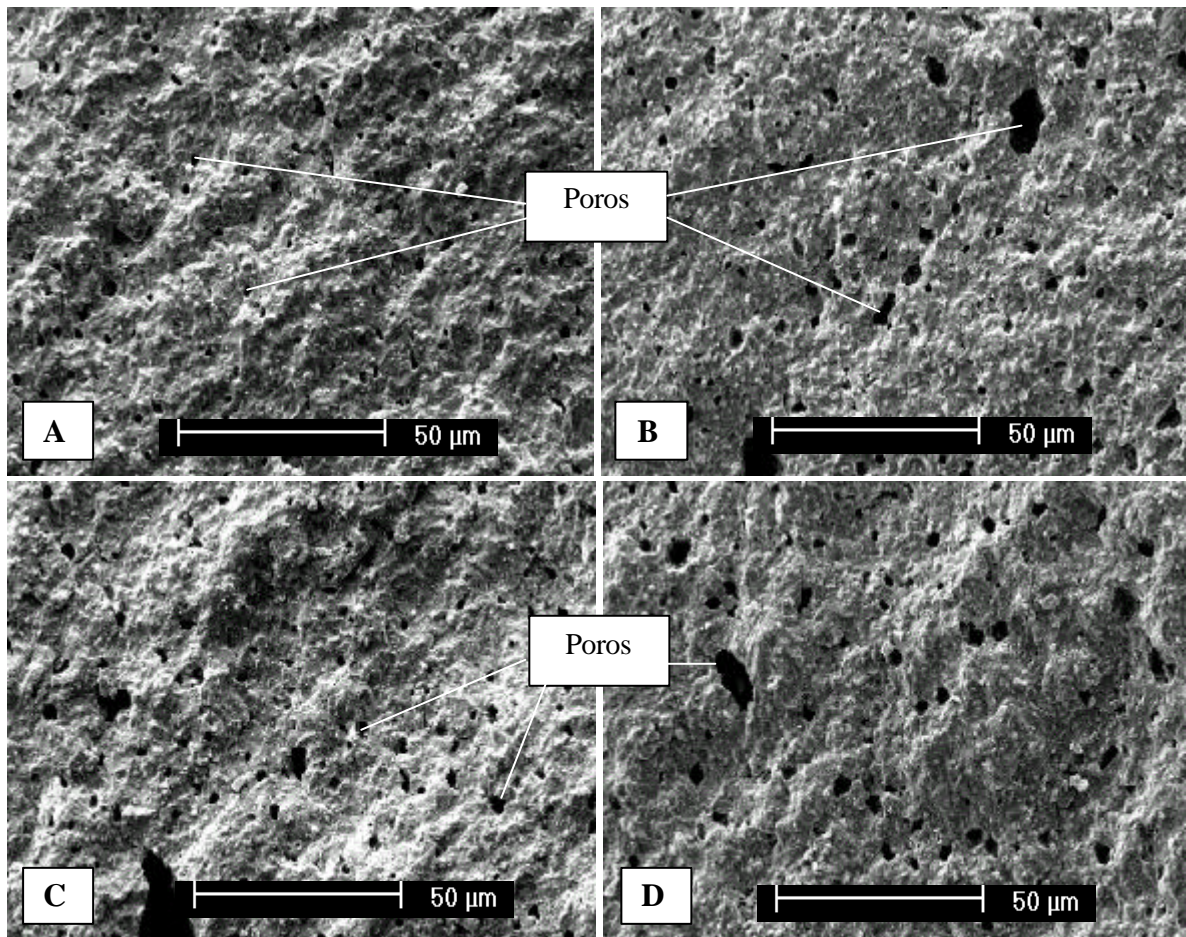


Figura 32 - Micrografias referentes a superfície de fratura de amostras da composição G7 tratada termicamente: A: 1150°C por 10 min; B: 1150°C por 30 min; C: 1175°C por 10 min e D: 1175°C por 30 min, (aumento de 400 x); sem ataque

A Figura 33 mostra a microestrutura das amostras tratadas termicamente às temperaturas de 1125, 1150 e 1175°C por 10 min e 1175°C por 60 min. Observa-se nestas micrografias que o material apresenta duas regiões: a mais clara representa as partículas de $ZrSiO_4$ e a região escura que parece ser a fase vítrea residual. Para comprovar este fato, foi realizado uma microanálise química, com auxílio de uma microsonda (EDS), que indicou a presença dos elementos químicos zircônio, silício e oxigênio na região clara. Na região escura, o EDS indentificou os elementos silício, zircônio, alumina e oxigênio conforme mostrado pelas Figuras 34 e 35. Entretanto, como o elemento químico lítio não pode ser identificado por essa técnica, devido ao baixo número atômico, esta fase deve ser constituída por $ZrSiO_4$ e espodumênio- β , majoritariamente, como será mostrado mais adiante.

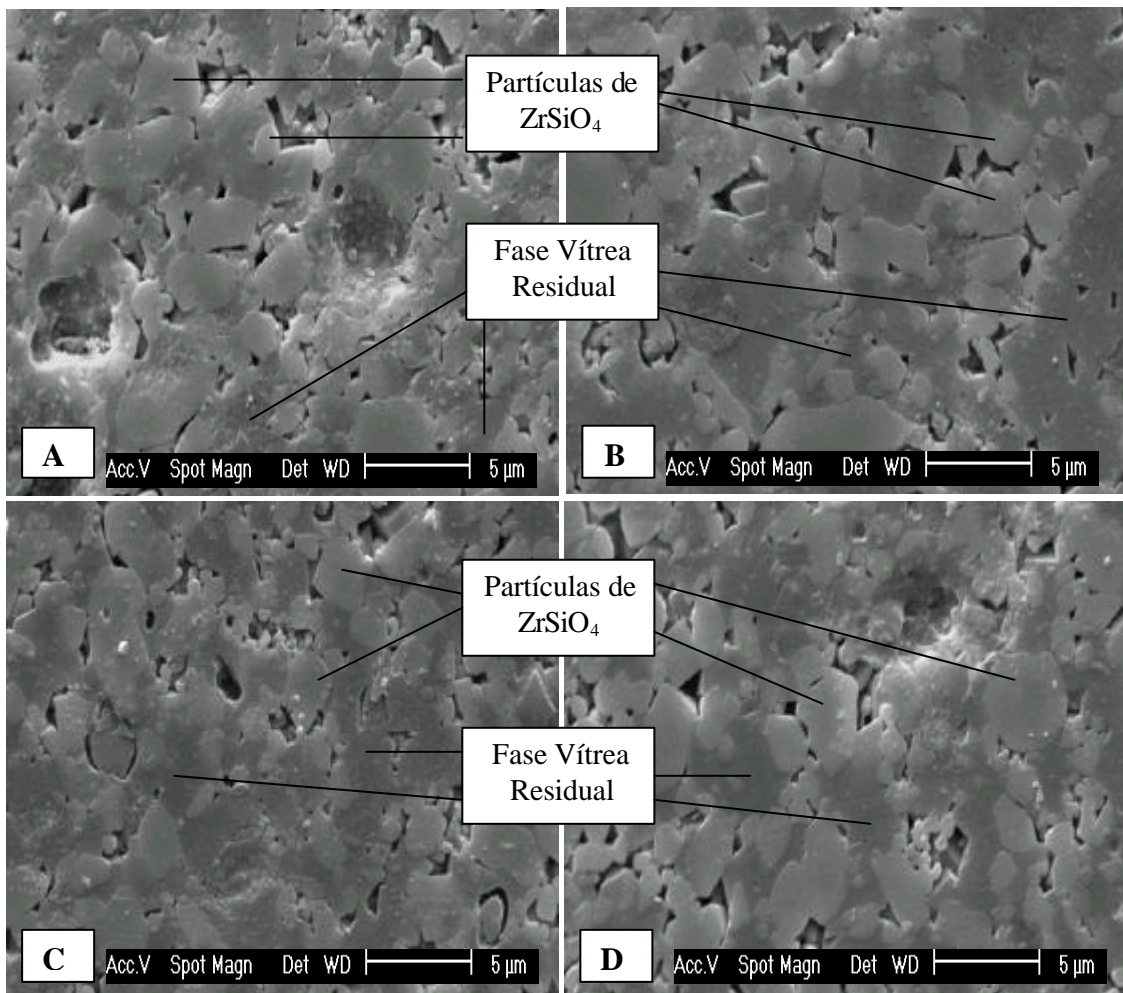


Figura 33 - Micrografias de amostras da composição G7 tratadas termicamente: A: 1125°C por 10 min; B: 1150°C por 10 min; C: 1175°C por 10 min e D: 1175°C por 60 min, (aumento de 3000 x); atacadas com HF a 2% por 25s

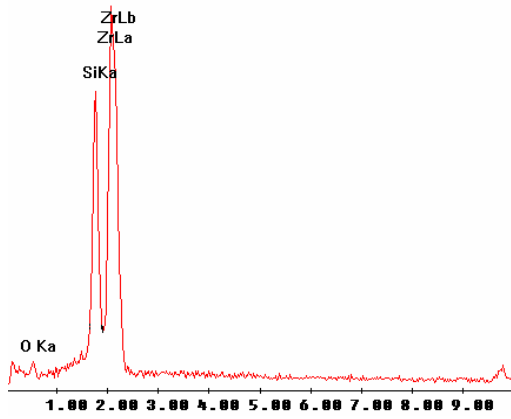


Figura 34 - Análise química realizada por EDS da região clara

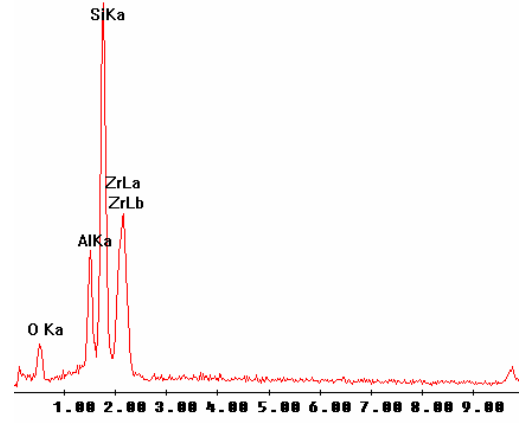


Figura 35 - Análise química realizada por EDS da região escura

A Figura 33 mostra ainda que as partículas de $ZrSiO_4$ apresentaram boa interação com a matriz vitrocerâmica, isto é, houve boa molhabilidade das partículas de reforço pela matriz resultando em uma interface com pequena porosidade aparente. Este fato reflete diretamente nas propriedades mecânicas do material, como pode ser observado na Tabela 8.

Na seqüência serão apresentados os resultados referentes à difração de raios X das amostras tratadas termicamente. A Figura 36 apresenta os difratogramas de amostras da composição G7 tratadas a 1125 °C por 10, 20, 30 e 60 min.

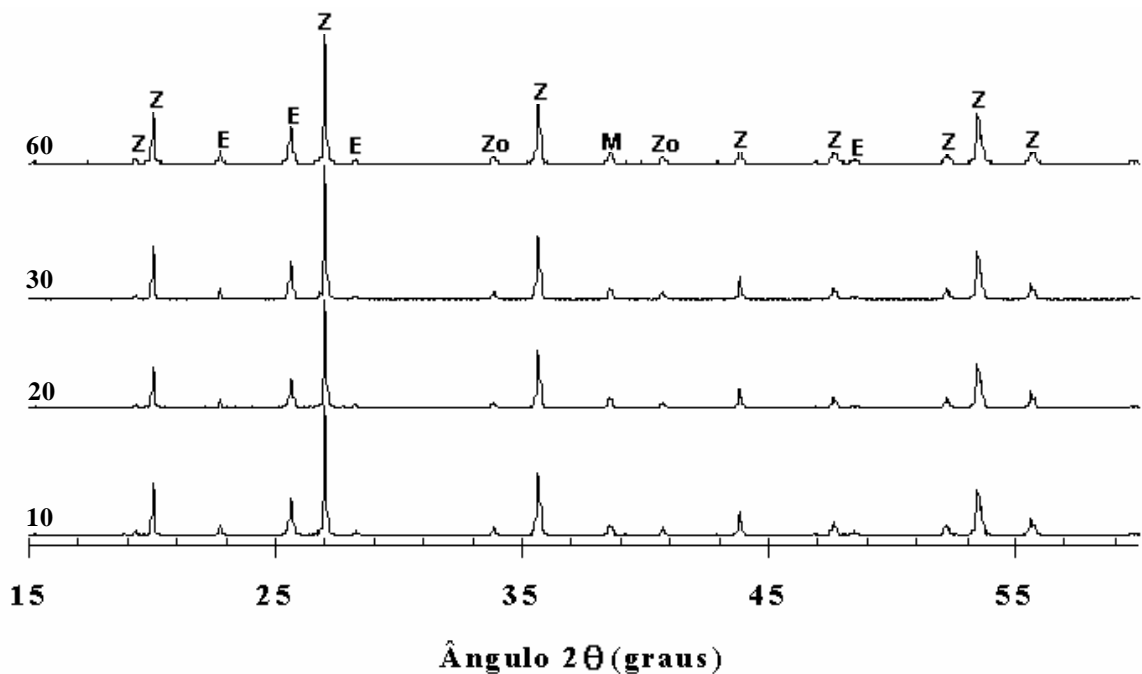


Figura 36 - Difratogramas de amostras em pó da composição G7 tratadas termicamente à 1125°C por 10, 20, 30 e 60 min; Z: $ZrSiO_4$; E: espodumênio-β; Zo: ZrO_2 ; M: metassilicato de lítio

A frita do sistema LZSA, estudada por Montedo (2005), apresentou majoritariamente, após o processo de cristalização, as fases cristalinas espodumênio- β , ZrSiO_4 , dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) e quartzo- α (SiO_2 - α). Na Figura 36 observa-se que as principais fases apresentadas pela composição G7 após o tratamento térmico são ZrSiO_4 e espodumênio- β . A formação destas fases, provavelmente, com grãos finos e homoganeamente distribuídos na matriz vitrocerâmica contribuem para o aumento da resistência mecânica, além de diminuir o coeficiente de expansão térmica do material. Além disso, também foram identificadas outras fases minoritárias como Li_2SiO_3 e ZrO_2 . Nesta figura, observa-se ainda que a variação do tempo de permanência da composição G7 na temperatura de 1125°C , praticamente não influenciou a formação de outras fases cristalinas.

Na seqüência, são apresentados os difratogramas de amostras da composição G7 tratadas termicamente às temperaturas de 1125 , 1150 e 1175°C por 10 min. e 1175°C por 60 min (Figura 37).

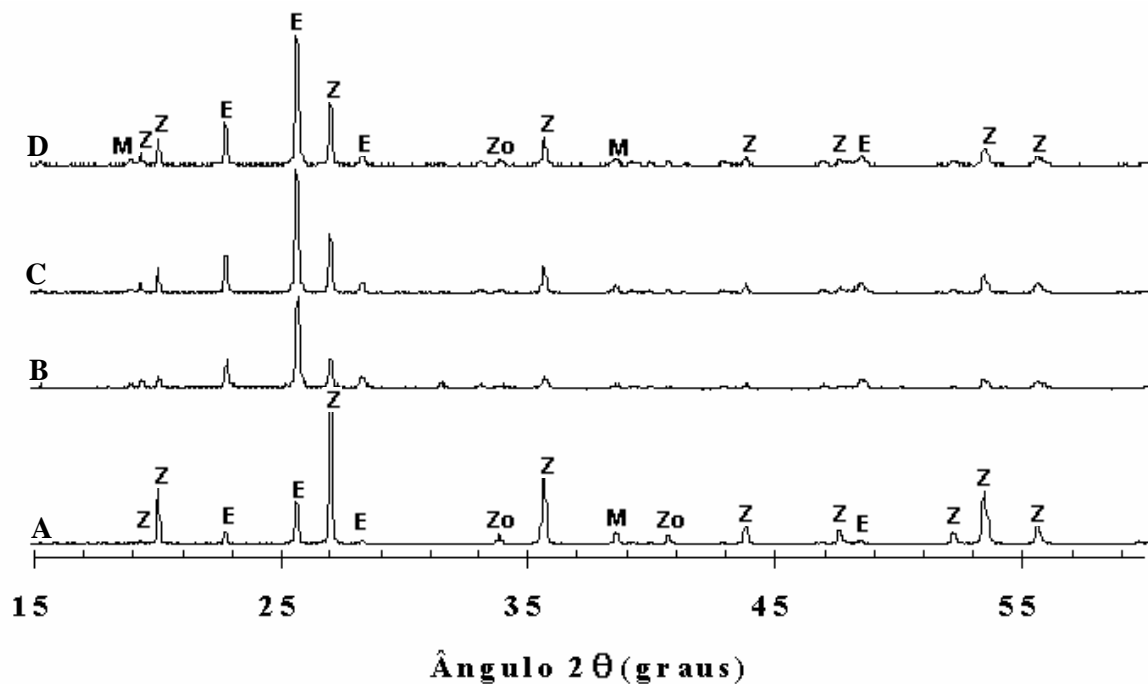


Figura 37 - Difratogramas de amostras da composição G7 tratadas termicamente: A: 1125°C por 10 min; B: 1150°C por 10 min; C: 1175°C por 10 min e D: 1175°C por 60 min; Z: ZrSiO_4 ; E: espodumênio- β ; Zo: ZrO_2 ; M: metassilicato de lítio

A partir da análise da Figura 37, pode-se observar claramente que ao se aumentar a temperatura de 1125 para 1150 e 1175°C houve um aumento na altura do pico referente à fase

cristalina espodumênio- β e diminuição da altura do pico referente à cristalização do ZrSiO_4 . Porém, quando se aumentou o tempo (Figura 33 D) não foi observada variação significativa no difratograma.

Como os resultados apresentados anteriormente indicam que o material tratado termicamente à temperatura de 1150°C por 10 min apresentou as melhores propriedades de resistência ao desgaste por abrasão profunda, porosidade e resistência mecânica à flexão, propôs-se fazer um refinamento no tratamento térmico. Esse estudo consistiu em sinterizar o material a 1150°C por 10 min e resfriá-lo até a temperatura próxima à temperatura de transição vítrea (T_g) do vidro ($T_g + 50^\circ\text{C}$), mantendo-o nesta temperatura por um longo tempo para induzir à nucleação na fase vítrea residual. Após esse processo, aumentou-se a temperatura até que a mesma alcançasse a temperatura de cristalização, indicada pelo ATD, para crescimento dos cristais. Segundo STRNAD (1996), o processo de cristalização pode ser controlado em termos de nucleação e crescimento de cristal. Esse processo consiste em um tratamento térmico em que o material é resfriado até uma primeira temperatura de estabilização, ao qual tem lugar a formação dos núcleos cristalinos, seguida de um novo aquecimento até uma segunda temperatura para crescimento dos cristais até o tamanho desejado. Neste sentido, uma amostra da composição G7 (material extrudado) foi sinterizada à 1150°C por 10 min, resfriada até a temperatura de 600°C (T_g da composição G7 + 50°C) por um período de 3 h. Após essa etapa, a amostra foi novamente aquecida até a 780°C (temperatura de cristalização) também por 3 h. Para ilustrar, a Figura 38 apresenta a curva de tratamento térmico realizado.

Após o tratamento térmico, o material foi caracterizado com relação à abrasão profunda e resistência à flexão e os resultados foram de 53 mm^3 e 196 MPa , respectivamente. Pode-se perceber pelos resultados apresentados que o tratamento térmico não promoveu melhora, pelo contrário, diminuiu discretamente as propriedades mecânicas do material. Tais resultados também foram obtidos por RABINOVICH (1985). Este comportamento está relacionado com a taxa de nucleação e com o mecanismo de nucleação. A temperaturas mais elevadas (dentro de certos limites) a taxa de nucleação tende a ser maior e é favorecida quando o mecanismo de cristalização é do tipo superficial. Quando pós estão envolvidos no processo o mecanismo de cristalização é sempre do tipo superficial e ocorre a viscosidades menores. Desta forma, um tratamento térmico feito em duas etapas, de forma geral, não leva a uma modificação significativa da microestrutura do material e, portanto, das suas propriedades. Além disso, gasta-se mais tempo e energia adotando-se este procedimento.

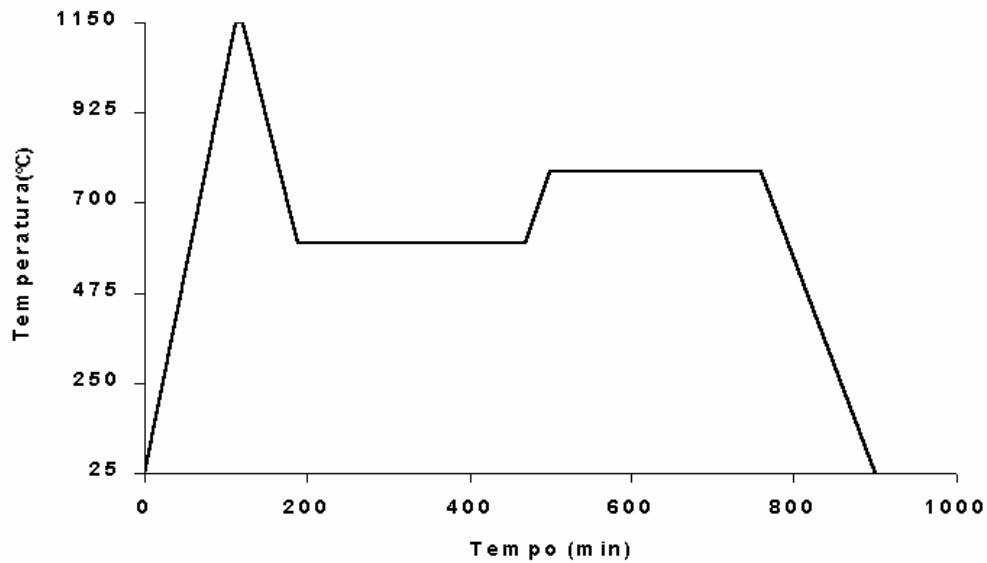


Figura 38 - Desenho esquemático da curva de tratamento térmico realizado

Sendo assim, fica estabelecido que a condição para tratamento térmico onde a composição G7 apresenta as melhores propriedades de porosidade total, resistência ao desgaste por abrasão profunda e módulo de resistência à flexão é de 1150°C por 10 min.

Na Tabela 9, são comparadas as propriedades do material compósito (G7) com as apresentadas pelos vitrocerâmicos LZS, LZSA e pelos materiais naturais como o mármore e o granito, ou bem tradicionais como o grês porcelanato e o vitrocerâmico Neoparies. Observa-se na Tabela 9 que o material compósito G7 apresentou porosidade total menor que o vitrocerâmico LZS e o grês porcelanato; a resistência à flexão e a microdureza superam os valores apresentados pelos materiais comparados. O compósito G7 apresenta uma resistência à abrasão profunda de 51 mm³ sendo este valor menor que o apresentado pelo vitrocerâmico LZS. As fases cristalinas espodumênio-β e ZrSiO₄ contribuíram para que o compósito estudado apresenta-se o menor coeficiente de expansão térmica e também para sua elevada resistência química. Avaliando os resultados apresentados na Tabela 9, pode-se dizer que o material compósito estudado apresentou, após o tratamento térmico, propriedades iguais ou superiores aos materiais comparados ensaiados nas mesmas condições.

Tabela 9 - Características e propriedades do material compósito obtido por extrusão e posterior sinterização (1150°C/10 min) comparadas com outros materiais

Propriedades	G7	LZS	LZSA	M	G	NP	GP
ρ_{ap} (g.cm ⁻³)	3,04	2,65	2,52	2,69	2,64	2,70	2,37
Porosidade Total (%)	5,5 ± 0,2	8,8	5,5 ± 0,4	-	-	-	6 - 7
Absorção de água (%)	0,01	0,01	-	-	-	< 1	< 1
σ (MPa)	220 ± 10	163 ± 9	60 ± 8	14 ± 4	27 ± 5	50	73 ± 6
HV _{500g} (GPa)	7,17 ± 0,4	*6,05 ± 0,4	6,4 ± 0,2	-	-	-	4,9 - 6,10
Abrasão profunda (mm ³)	51 ± 3	35 ± 2	134 ± 5	650 ± 15	142 ± 1	126 ± 1	135 ± 4
α (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	3,9	8,0 - 10,0	7,1	19,0	19,8	-	8,3
Resistência Química							
Ácidos (% peso)	< 0,01	< 0,01	-	5,74	0,15	0,08	0,01
Bases (% peso)	< 0,01	< 0,01	-	8,99	0,03	0,05	0,03

G7: Composição G7;

LZS: Vitrocerâmico do sistema LZS;

LZSA: Vitrocerâmico do sistema LZSA;

M: Mármore branco; G: Granito;

NP: Vitrocerâmico neopares; GP: Grês porcelanato;

* HV_{200g} (GPa).

5 CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou o estudo realizado para obter um material vitrocerâmico do sistema LZSA reforçado com partículas de $ZrSiO_4$ e conformado por extrusão, utilizando bentonita como plastificante. Com base nos objetivos propostos neste trabalho, conclui-se que:

Definição da quantidade de $ZrSiO_4$ adicionado à matriz vitrocerâmica:

- A adição de partículas de reforço praticamente não alterou a temperatura de cristalização das composições. Houve somente uma redução da altura dos picos em função da variação composicional;
- A retração térmica linear foi bastante afetada pela adição das partículas de reforço.
- A resistência à abrasão profunda e à flexão, a microdureza e a porosidade tenderam a aumentar em função da adição de $ZrSiO_4$. O valor mais significativo de resistência à abrasão profunda e à flexão foi obtido para a composição G à temperatura de 1200°C;
- Dentro dos critérios estabelecidos, a composição G contendo 60% de partículas de $ZrSiO_4$ como reforço foi escolhida para a adição de bentonita.

Obtenção do material extrudado:

- O ensaio para determinar o índice da plasticidade mostrou que a composição G7 apresentou o maior índice dentre as composições preparadas;
- Os testes de extrusão realizados com as composições G5 e G6 indicaram que elas não podem ser extrudadas devido à baixa plasticidade;
- A quantidade de água da massa e a velocidade do fuso da extrusora são fatores que interferem no aparecimento e na intensidade dos defeitos de extrusão para a composição G7;
- A redução no comprimento do canhão e do ângulo de saída proporcionou menor atrito e facilitou o escoamento do fluxo de massa através do molde. Além disso, foi possível extrudar corpos de prova isentos de defeitos superficiais e internos;
- As condições de extrusão da composição G7 para a extrusora utilizada foram:

- Umidade da massa: 23%;
- Rotação do fuso: 15 rpm;
- Pressão de vácuo: 80 Pa.

Caracterização final do material:

- A composição química da composição G7 apresentou significativa redução na quantidade de SiO_2 , Al_2O_3 e Li_2O . Entretanto, a quantidade de ZrO_2 aumentou em função da elevada quantidade de ZrSiO_4 adicionado à frita. A composição G7 apresentou ainda perda ao fogo de 1,3% em função da adição de bentonita.
- A temperatura e a altura do pico de cristalização não foram influenciados pela adição de bentonita se comparados com os da composição G;
- A retração de secagem foi de 1,9% e este valor é menor que os apresentados pelas argilas. Além disso, a composição G7 começou a secar a temperatura inferior a das argilas. A resistência à flexão (seco) foi de 11 MPa;
- A densificação, mediante sinterização da composição G7 iniciou a 640°C e teve sua taxa reduzida na temperatura de 700°C devido ao início do processo de cristalização e voltou a aumentar a 890°C devido à redução da viscosidade da fase líquida;
- A temperatura e o tempo de tratamento térmico determinado para a composição G7 foram de 1150°C e 10 min, respectivamente. Nestas condições o material apresentou densidade relativa de 94,5%; MRF de 220 MPa; resistência à abrasão profunda de 51 mm^3 e microdureza de 7,17 GPa;
- As principais fases cristalinas formadas foram espodumênio- β e ZrSiO_4 e estas fases contribuem para o aumento da resistência mecânica do material.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a adição de outros materiais como partícula de reforço como, por exemplo, alumina, quartzo e carbetto de silício, dentre outros;
- Reduzir o tamanho médio das partículas (introdução de nano partículas) da matriz vitrocerâmica e das partículas de reforço para aumentar a densidade relativa e melhorar as propriedades finais do compósito;
- Substituir a matriz vitrocerâmica LZSA por outros sistemas;
- Investigar a aplicação do material compósito para a obtenção de uma placa com dupla camada (camada majoritária de uma composição de baixo custo; camada superficial do material compósito) para aumento da resistência à abrasão profunda em superfícies.
- Utilizar técnicas de planejamento experimental para investigar matematicamente efeitos de componentes.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13818: Determinação de Resistência à Flexão**. Rio de Janeiro, 1997.

AKERMAN, M.; **Natureza, Estrutura e Propriedade do Vidro**. Novembro de 2000. 37 p. Artigo científico, CETEV - Centro Tecnológico de Elaboração de Vidro.

BOCCACCINI, A.R.; KÖPF, M.; STUMPFE, W. Glass-ceramics from filter dusts from waste incinerators. **Ceramics International**, 21, 231-35, 1995.

BOCCACCINI, A.R.; PETITMERMET, M.; WINTERMANTEL, E. Glass-ceramics from municipal incinerator fly ash. **The American Ceramic Society Bulletin**, 75-8, 1997.

BARBA, A.; FELIU, C.; JAVIER, G.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. **Matérias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. Castellón: Instituto de Tecnologia Cerámica-AICE, 1997. 292p.

BARBIERI, L.; LANCELLOTTI, I.; MANFREDINI, T.; et al. **Design, obtainment and properties of glasses and glass-ceramics from coal fly ash FUEL**, 78, 271-6, 1999.

BARSOUM, M.W. Formation, Structure, and Properties of Glasses. **Fundamentals of Ceramics**. New York, McGraw-Hill, 1997, Cap 9, p. 291-330.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering - An Introduction**. New York, McGraw-Hill, 4ª edição, 587 p.

CHIANG, Y.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W.D. **Physical Ceramics Principles for Ceramic Science and Engineering**, Wiley, 1997, 351-499.

DAVIES, M. W. et al. Slagceram: A glass ceramic from blast-furnace slag. **Journal of the Iron and Steel Institute**, abril, 348-70, 1970.

DURÁN, M; HEVIA, R; CENTRITTO, N; OLIVEIRA, A. P. de; BERNARDIN, A. M. **Introducción a los esmaltes cerâmicos**. Castellón, Faenza, 2002. 224 p.

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.

FACINCANI, EZIO. **Tecnologia Cerâmica. Cerâmica Estrutural**. 1ª ed, Faenza, São Paulo, 2002.

FREDERICCI, C. **Vitro-cerâmicas a partir de escória de alto-forno**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 1996.

GERMAN, R.M. **Liquid-phase sintering**. Sintering theory and practice, Wiley-Interscience publication, 1996, p 225-312.

JEAN, J.H.; GUPTA, T.K. Liquid-phase sintering in the glass-cordierite system. **Journal of Materials Science**, 27, 1575-84, 1992.

KIM, H.S.; RAWLINGS, R.D.; ROGERS, P.S. Sintering and crystallization phenomena in silicic glass. **Journal of Materials Science**, 24, 1025-37, 1989.

KINIESS, C. T.; KUHNEN, N. C.; RIELLA, H. G. **Estudo do Efeito da Quantidade de Óxido de Ferro em Cinzas de Carvão Mineral Na Obtenção de Vitrocerâmicos**. Florianópolis, 2002. Artigo. Química Nova, Vol. 25. p 926-930. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

MONTEDO, O. R. K., **Projeto, caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituída por vitrocerâmico do sistema LZSA**. Florianópolis 2005. 142 p. Tese de Doutorado, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina.

Mc MILLAN, P.W. **Glass Ceramics, 2nd Edn**, Academic Press, New York, 1979.

MILLER, D. M. US Patent 3926648 (1975).

NAVARRO, J.M.F. **El estado vítreo y la estructura de los vidrios. El Vidrio**. 2^a 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.

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

PAUL, A. Glass Formation. **Chemistry of Glass**, New York: Chapman and Hall, 1982, 1 - 15.

RABINOVICH, E.M. Review. Preparation of glass by sintering. **Journal of Materials Science**, 20, 4259-97, 1985.

REED, J.S. Firing. **Principles of Ceramics Processing**. 2^a ed. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1995. p.

RIBEIRO, M. J; FERREIRA, A. A. L.; LABRRINCHA, J. A. **Aspectos Fundamentais Sobre a Extrusão de Massas de Cerâmicas Vermelha**. Cerâmica Industrial. Jan/2003. p 37 - 42.

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

SIMMONS, J. H. et al. **Advances in Ceramics**, Vol. 4: Nucleation and Crystallization in Glasses (Edited by American Ceramic Society), 1982.

STRNAD, Z. **Glass Science and Technology**. Elsevier, New York. 1996. 268 p.

TAKHER et al. *Glass and Ceramics* **34** (7), 1977, 445.

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

VOGEL, W. Freezing of a melt to a vitreous solid. **Chemistry of Glass**, Ohio: The American Ceramic Society, 1985, p 16 - 24.

8 ARTIGOS PUBLICADOS NO PERÍODO

8.1 TRABALHOS COMPLETOS EM ANAIS DE EVENTOS

1. BERTAN, F. M.; OLIVEIRA, A. P. N.; MONTEDO, O. R. K.; PICCOLI, R.; HOTZA, D.; Materiais vitrocerâmicos do sistema LZSA reforçados com partículas de $ZrSiO_4$. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006, Blumenau/SC. Anais do 50° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006. v. 1. p. 1-10.

2. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; BERTAN, F. M. ; PICCOLI, R. ; HOTZA, D.; KLEIN, A. N. Desenvolvimento de camada de proteção para grês porcelanato esmaltado brilhante baseada em compósito vitrocerâmico do sistema LZSA. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006, Blumenau/SC. Anais do 50° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006. v. 1. p. 1-12.

3. OLIVEIRA, A. P. N.; MONTEDO, O. R. K.; REITZ, G. M. ; BERTAN, F. M ; PICCOLI, R.; HOTZA, D. Processamento e caracterização de vitrocerâmico do sistema LZSA obtido por laminação de pós. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006, Blumenau/SC. Anais do 50° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006. v. 1. p. 1-11.

4. PICCOLI, R.; OLIVEIRA, A. P. N.; CASTRO, M. ; MONTEDO, O. R. K.; BERTAN, F. M. Determinação da porosidade de suportes cerâmicos pelo método de porosimetria de mercúrio e por análise de imagens: Um estudo comparativo - Parte 2. In: 49° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005, São Pedro - SP. 49° Congresso Brasileiro de Cerâmica (em CD), 2005. v. 1. p. 1-5.

5. OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D.; BERTAN, F. M. ; PICCOLI, R.; MONTEDO, O. R. K. Obtención de Pigmentos Cerámicos a Partir de Resíduos Siderúrgicos Industriales. In: QUALICER 2004 - VIII World Congress on Ceramic Tile Quality, 2004, Castellón. QUALICER 2004 - VIII World Congress on Ceramic Tile Quality, 2004. v. III. p. 11-13.

6. BERTAN, F. M.; OLIVEIRA, A. P. N.; REITZ, G. M. ; HOTZA, D.; MONTEDO, O. R. K. Obtención de Materiales Vitrocerámicos de LZS Extrudidos. In: QUALICER 2004 - VIII

World Congress on Ceramic Tile Quality, 2004, Castellón. QUALICER 2004 - VIII World Congress on Ceramic Tile Quality, 2004. v. III. p. 15-18.

7. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; BERTAN, F. M.; HOTZA, D. Processamento e Sinterabilidade de Precursor Vitrocerâmico do Sistema LZSA Reforçado com Partículas de $ZrSiO_4$ Obtido por Extrusão. In: 48° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2004, Curitiba/PR. Anais do 48° Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD), 2004. p. 1-7.

8. OLIVEIRA, A. P. N.; MONTEDO, O. R. K.; BERTAN, F. M.; KLEIN, A. N. Caracterização de Precursores Vitrocerâmicos do Sistema LZSA. In: 48° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2004, Curitiba/PR. Anais do 48° Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD), 2004. p. 1-10.

9. BERTAN, F. M.; OLIVEIRA, A. P. N.; MONTEDO, O. R. K.; REITZ, G. M.; HOTZA, D. Obtenção e Caracterização de Materiais Vitrocerâmicos Extrudados. In: Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul, 2004, Joinville/SC. SULMAT 2004 - Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul, 2004. v. 1. p. 1-6.

10. BERTAN, F. M.; OLIVEIRA, A. P. N.; MONTEDO, O. R. K.; KLEIN, A. N. Materiais Vitrocerâmicos do Sistema LZSA: Obtenção e Caracterização. In: Cbecimat, 2004, Porto Alegre. XVI Cbecimat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2004. v. 1. p. 1-9.

11. BERTAN, F. M.; OLIVEIRA, A. P. N.; REITZ, G. M.; MONTEDO, O. R. K.; HOTZA, D. Extrusão de Materiais Vitrocerâmicos: Obtenção e Caracterização. In: Cbecimat, 2004, Porto Alegre. XVI Cbecimat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2004. v. 1. p. 1-7.

8.2 TRABALHOS COMPLETOS EM PERIÓDICOS

1. OLIVEIRA, A. P. N.; MONTEDO, O. R. K.; REITZ, G. M.; BERTAN, F. M.; HOTZA, D.; SILIGARDI, C. Extruded LZS Glass-Ceramics. American Ceramic Society Bulletin, Westerville, Ohio - USA, v. 83, n. 8, p. 9201-9206, 2004.
2. OLIVEIRA, A. P. N.; MONTEDO, O. R. K.; 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.