



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

***MATERIAIS VITROCERÂMICOS DO SISTEMA LZSA REFORÇADOS COM  
PARTÍCULAS DE ALUMINA OU DE ZIRCÔNIA***

**WAGNER LOPES TORQUATO**

Orientador: Prof. Dr. Wilson Acchar

Natal RN – Outubro de 2006

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca  
Central Zila Mamede

Torquato, Wagner Lopes.

Materiais vitrocerâmicos do sistema LZSA reforçados com partículas de alumina ou de zircônia / Wagner Lopes Torquato. – Natal, RN, 2006.

85 f. : il.

Orientador : Wilson Acchar

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica.

1. Vitrocerâmica - Dissertação. 2. Alumina - Dissertação. 3. Zircônia – Dissertação. I. Acchar, Wilson. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 666.295

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

***MATERIAIS VITROCERÂMICOS DO SISTEMA LZSA REFORÇADOS COM  
PARTÍCULAS DE ALUMINA OU DE ZIRCÔNIA***

Dissertação submetida à

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
como parte dos requisitos para a obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

**WAGNER LOPES TORQUATO**

Natal RN, Outubro de 2006

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

***MATERIAIS VITROCERÂMICOS DO SISTEMA LZSA REFORÇADOS COM  
PARTÍCULAS DE ALUMINA OU DE ZIRCÔNIA***

**WAGNER LOPES TORQUATO**

*Esta dissertação foi julgada adequada para ser submetida à avaliação para  
obtenção do título de  
MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA*

---

Prof. Dr. Wilson Acchar - Orientador

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Wilson Acchar - Presidente

---

Prof. Dr. José Daniel Diniz Melo

---

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira

*"Faça o que puder, aonde estiver, com o que tem."*

*Franklin D. Roosevelt.*

*A Deus, por iluminar meus passos.*

*A minha família, co-responsáveis por  
esta realização.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Wilson Acchar, pela oportunidade e confiança a mim dados para realização deste trabalho.

Ao Prof<sup>o</sup> Uílame Umbelino Gomes, coordenador do Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais pelo apoio concedido e pela utilização do espaço físico onde foi realizada esta pesquisa.

Ao Prof Antônio Pedro Novaes de Oliveira coordenador do projeto CAPES/GRICES, que financiou a produção do material vitrocerâmico.

A Prof<sup>a</sup> Neyde Tomazin Floreto, pelo companheirismo, amizade e disponibilidade irrestrita na utilização do Laboratório de Metalografia.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais por proporcionar um ambiente harmonioso e amigável de se trabalhar.

Ao Dr Sergio Soares, pelas grandes contribuições nas discussões dos resultados deste trabalho.

Aos Bolsistas, Elielma e Antônio Carlos, pela ajuda nas etapas experimentais do trabalho.

Aos Grandes Amigos Eduardo Galvão Ramalho, Ygor Alexandre Fonseca e Antonio Carlos Santos por estarem presente nos momentos importantes e essenciais na realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica por possibilitar a realização de mais esta etapa em minha vida.

Aos laboratórios associados ao NEPGN (difração de raios-x, microscopia eletrônica e análises térmicas) e todos seus funcionários.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelo apoio financeiro, através da concessão de bolsa de estudos.

## SUMÁRIO

	Pág
<b>Capítulo 1</b>	
<b>1 – INTRODUÇÃO</b>	18
<b>Capítulo 2</b>	
<b>2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	21
2.1 - Vidros	21
2.1.1 - Estrutura do vidro	22
2.2 - Vitrocerâmicos	24
2.2.1 - Classificação dos vitrocerâmicos	25
2.2.1.1 - Vitrocerâmicos baseados no sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$	26
2.2.1.2 - Vitrocerâmicos baseados no sistema $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	27
2.2.1.3 - Vitrocerâmicos baseados no sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$	30
2.2.1.4 - Vitrocerâmicos baseados no sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	30
2.2.2 - Processamento dos materiais vitrocerâmicos	31
2.2.2.1 - Matérias primas utilizadas	31
2.2.2.2 - Fusão	31
2.2.2.3 - Conformação	32
2.2.2.4 - Acabamento	32
2.2.2.5 - Cristalização	33
2.2.3 - Propriedades e aplicações	34
2.3 - Alumina – $\text{Al}_2\text{O}_3$	36
2.4 - Zircônia – $\text{ZrO}_2$	38
<b>Capítulo 3</b>	
<b>3 - MATERIAIS E MÉTODOS</b>	40
3.1 - Materiais	41
3.2 - Metodologia	41

3.2.1 - Processamento	41
3.2.1.1 - Preparação das misturas	41
3.2.1.2 - Conformação	42
3.2.1.3 - Tratamentos térmicos	42
3.2.2 - Caracterização	44
3.2.2.1 - Caracterização física	44
3.2.2.2 - Caracterização térmica	46
3.2.2.3 - Caracterização microestrutural e estrutural	47
3.2.2.4 - Caracterização mecânica	48

## Capítulo 4

<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>51</b>
4.1 - Caracterização física	51
4.1.1 - Densidade e porosidade	51
4.1.1.1 - Influência da temperatura nas composições de LZSA puro	51
4.1.1.2 - Influência do tempo de tratamento térmico nas amostras de LZSA puro	53
4.1.1.3 - Influência da temperatura de tratamento térmico e da adição de $Al_2O_3$ e $ZrO_2$	55
4.1.1.4 - Influência do teor de $Al_2O_3$ e $ZrO_2$	56
4.2 - Caracterização térmica	58
4.2.1 - Dilatometria	58
4.2.2 - Análise Térmica	60
4.3 - Caracterização estrutural e microestrutural	61
4.3.1 - Difractometria de raios-x	61
4.3.1.1 - Influência da temperatura de tratamento térmico nas amostras de LZSA puro	61
4.3.1.2 - Influência do tempo de tratamento térmico nas amostras de LZSA puro	62
4.3.1.3 - Influência da temperatura de tratamento térmico e da adição de $Al_2O_3$ e $ZrO_2$	63
4.3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura	65

4.3.2.1 - Microscopia eletrônica da superfície polida das amostras de LZSA	65
4.3.2.2 - Microscopia da superfície polida das amostras de LZSA com 10% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67
4.3.2.3 - Microscopia da superfície polida das amostras de LZSA com 10 à 30% de ZrO <sub>2</sub>	70
4.4 - Caracterização mecânica	72
4.4.1 - Resistência à flexão	72
4.4.1.1 - Influência da temperatura de tratamento térmico nas composições de LZSA puro	72
4.4.1.2 - Influência do tempo de tratamento térmico nas amostras de LZSA puro	73
4.4.1.3 - Influência da temperatura de tratamento térmico e da adição de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e ZrO <sub>2</sub>	74
4.4.1.4 - Influência do teor de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e ZrO <sub>2</sub>	75
4.4.2 - Microdureza Vickers	77

## **Capítulo 5**

<b>5 – CONCLUSÕES</b>	80
-----------------------	----

<b>REFERÊNCIAS</b>	83
--------------------	----

## LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Variação do volume específico de um vidro e um cristal em função da temperatura (adaptado de Kingery et al, 1976).	21
Figura 2. Representação esquemática de uma estrutura cristalina ordenada (a), uma rede vítrea aleatória de mesma composição (b) (Kingery et al, 1976).	23
Figura 3. Diagrama de fases do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (Migge, 1988)	27
Figura 4. Diagrama de fases do Sistema LAS: E – eucryptita ( $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ); S – espodumênio - $\beta$ ( $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$ ); R - ortoclásio de lítio ( $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$ ); P - petalita ( $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.8\text{SiO}_2$ ); BE – espodumênio - $\beta_{\text{ss}}$ ( $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4-10\text{SiO}_2$ ); C - cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ) (SACMI, 1986)	28
Figura 5. Curvas dilatométricas de soluções sólidas de quartzo preparadas pela cristalização de vidros do sistema $\text{SiO}_2-\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo: (a) 5% molar de $\text{LiAlO}_2$ , (b) 10% molar de $\text{LiAlO}_2$ , (c) 15% molar de $\text{LiAlO}_2$ , (Q) quartzo (Strnad, 1986).	29
Figura 6. Tratamentos térmicos em vitrocerâmicos do sistema LZS. (Nucleação e Cristalização). (Oliveira 2002).	34
Figura 7. Fluxograma da metodologia empregada neste trabalho.	40
Figura 8. Forno tubular MAITEC FTE-1600/H utilizado para a sinterização dos corpos de prova.	42
Figura 9. Curva de distribuição granulométrica do pó de $\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizado.	44
Figura 10. Curva de distribuição granulométrica do pó de $\text{ZrO}_2$ utilizado.	45
Figura 11. Curva de distribuição granulométrica do pó de LZSA utilizado.	45
Figura 12. (a) – Máquina Zwick/Roel Z2.5 para ensaios mecânicos utilizada no presente trabalho. (b) – Detalhe do dispositivo na realização de ensaio de flexão em 3 pontos.	48
Figura 13. Microdurômetro utilizado no presente trabalho.	49
Figura 14. Variação da porosidade tratamento térmico realizado das amostras de LZSA puro.	52

Figura 15. Variação da densidade com o tratamento térmico realizado das amostras de LZSA puro.	53
Figura 16. Comportamento da porosidade com o tempo de tratamento térmico.	54
Figura 17. Comportamento da porosidade com o tratamento térmico realizado.	56
Figura 18. Variação da porosidade em função da adição de partículas de reforço para as amostras sinterizadas na condição de temperatura 650-1000°C (linha tracejada LZSA puro - composição L7).	58
Figura 19. Análise dilatométrica das composições L, L30A e L30Z.	59
Figura 20. Análise térmica diferencial da composição L.	60
Figura 21. Difratoograma de raios x das amostras LZSA sem tratamento térmico e nas condições L2, L4 e L7: (E) espodumênio-β, (Z) ZrO <sub>2</sub> monoclínica, (ZS) ZrSiO <sub>4</sub> , (D) Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (M) Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> .	61
Figura 22. Difratoograma de raios x das amostras de composição L3 sinterizadas à 650 – 850°C em diferentes tempos de isoterma na maior temperatura: (E) espodumênio-β, (Z) ZrO <sub>2</sub> monoclínica, (ZS) ZrSiO <sub>4</sub> , (M) Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> .	63
Figura 23. Difratoograma de raios x das amostras de LZSA puro e contendo 30% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e ZrO <sub>2</sub> , sinterizadas no ciclo de temperaturas 650 – 900°C. (ZS) ZrSiO <sub>4</sub> ; (A) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (M) Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ; (D) Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; (E) espodumênio-β; (Z) ZrO <sub>2</sub> monoclínica; (ZT) ZrO <sub>2</sub> tetragonal.	64
Figura 24. Difratoograma de raios x das amostras de LZSA contendo 30% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e ZrO <sub>2</sub> , sinterizadas no ciclo de temperaturas 650 – 1000°C. (E) espodumênio-β, (ZT) Zircônia Tetragonal, (A) Alumina, (ZS) Silicato de Zircônia, (ZM) Zircônia monoclínica.	65
Figura 25. MEV da superfície polida das amostras (a) L2(650°C), (b) L4 (650-900°C), (c) L7 (650-1000°C).	66
Figura 26. (a) MEV (BSE) da amostra L7 (650-1000°C) com aumento de 8000X. (b) análise por EDS do ponto 1. (c) análise por EDS do ponto 2.	67
Figura 27. MEV da superfície polida da amostra L10A	68
Figura 28. (a) MEV (BSE) da amostra L10A com aumento de 8000X. (b) análise por EDS do ponto 1. (c) análise por EDS do ponto 2.	69

Figura 29. MEV da superfície polida, (a) L10Z, (b) L20Z, (c) L30Z5 (sinterizadas à 650-1000°C).	70
Figura 30. (a) MEV (BSE) da amostra L30Z5 com aumento de 8000X. (b) análise por EDS do ponto 1. (c) análise por EDS do ponto 2.	71
Figura 31. Resistência à flexão das amostras L1, L2, L4 L5 e L7, respectivamente.	73
Figura 32. Resistência à flexão das amostras de LZSA puro sinterizadas no ciclo 650 – 850°C em diversos tempos de isoterma.	73
Figura 33. Resistência à flexão das amostras contendo 30% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e ZrO <sub>2</sub> em diversos ciclos de tratamento térmico.	75
Figura 34. Resistência à flexão das amostras com 10, 20 e 30% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e ZrO <sub>2</sub> e sinterizada na condição de temperatura 650-1000°C (linha tracejada LZSA puro - composição L7).	76

## LISTA DE TABELAS

	Pág
Tabela 1. Principais vitrocerâmicos comerciais com indicação do sistema de origem, nome comercial, fases cristalinas mais importantes, propriedades e aplicações (Oliveira, 2002).	35
Tabela 2. Propriedades da alumina para vários valores de densidade relativa (Acchar, 2000; Lee e Rainford, 1994)	37
Tabela 3. Propriedades mecânicas de algumas zircônias parcialmente estabilizadas (Lee e Rainford, 1994)	38
Tabela 4. Composições estudadas no presente trabalho.	41
Tabela 5. Temperaturas e tempos utilizados na sinterização das amostras.	43
Tabela 6. Densidade e porosidade aparente das amostras de LZSA puro em diversas condições de tratamento térmico.	52
Tabela 7. Densidade e porosidade das amostras de composição L3 em diversas variações de tempo de tratamento térmico.	54
Tabela 8. Densidade e porosidade aparente das amostras de LZSA e contendo 30% em massa de $Al_2O_3$ e $ZrO_2$ sob diversas condições de tratamento térmico.	55
Tabela 9. Densidade e porosidade aparente das amostras com 10 a 30% em massa de $Al_2O_3$ e $ZrO_2$ sinterizados em 650-1000°C.	57
Tabela 10. Microdureza obtida para as amostras L 2, L4, L7, L10Z, L20Z, L30Z5 e L10A.	77

## RESUMO

Existe atualmente a necessidade de desenvolvimento de novos materiais visando atender a demanda das indústrias por melhoria de qualidade. O desenvolvimento de novos materiais vitrocerâmicos ofereceu a possibilidade de obtenção de materiais com bom desempenho mecânico e baixo custo de processamento. O objetivo deste trabalho é estudar a sinterização de um material vitrocerâmico baseado no sistema LZSA ( $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e a influência de elementos de reforço, tais como,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  nas propriedades do LZSA. Os materiais obtidos foram caracterizados por meio de propriedades físicas (porosidade e densidade), avaliação das propriedades térmicas do material vitrocerâmico, como também das amostras com reforço, propriedades mecânicas (resistência mecânica e dureza), difração de raios x, assim como avaliação microestrutural através de microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que o sistema LZSA, assim como as amostras reforçadas com zircônia, apresentam grande potencial para serem utilizados como cerâmica vítrea estrutural.

Palavras-chave: Vitrocerâmica, Alumina, Zircônia.

## ABSTRACT

Currently there is the necessity of new materials development aiming to take care of the industries demand for quality improvement. The development of new glass ceramics materials promoted the possibility to obtaining materials with better mechanic performance and low cost of processing. The aim of this work is to study the sintering of a glass ceramic material based in the LZSA ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ) system and the influence of reinforcement elements, such as,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  in the properties of the LZSA. The obtained materials had been characterized by physical (porosity and density) and mechanical (flexural mechanical strength and hardness) properties, X-ray diffraction, as well, microstructural characterization by scanning electronic microscopy. Glass ceramic and reinforced materials were characterized by thermal analysis. The results showed that system LZSA and zirconia reinforced LZSA present high potential to be used as a structural glass ceramics.

Key-words: Glass Ceramic, Alumina, Zirconia

# Capítulo 1

---

## Introdução

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, existe a necessidade de desenvolvimento de materiais com propriedades específicas e com maior durabilidade. Das características que são utilizadas na avaliação da durabilidade do material podemos citar dentre outras a dureza, resistência mecânica e resistência ao desgaste.

Os materiais utilizados como revestimento, especialmente aqueles empregados em pisos, têm sua vida útil reduzida devido ao desgaste causado pela circulação de pessoas. A melhoria da resistência ao desgaste de peças cerâmicas utilizadas para este fim adiará a necessidade de substituição das peças, e dessa forma reduziriam os custos de manutenção de revestimento.

Dessa forma, se faz necessário o estudo da melhora das propriedades mecânicas do esmalte, utilizado no recobrimento de peças de revestimento. Um das possibilidades encontradas seria a introdução de partículas cristalinas aos esmaltes ou fritas preparadas. A adição de elementos como  $ZrO_2$  mostrou ser extremamente eficiente no aumento das propriedades mecânicas em cerâmicas a base de alumina, devido a zircônia ser oxido formador de rede, e este proporcionar uma melhora na densificação do material, apresentando grande potencial de utilização como reforço mecânico em sistemas vitrocerâmicos.

Os materiais vitrocerâmicos, em função de sua elevada dureza e resistência mecânica, apresentam um grande potencial para substituição de materiais tradicionalmente utilizados como revestimentos em ambientes de trânsito de pessoas. Resultados recentes sobre a obtenção de vitrocerâmicos sinterizados a partir do sistema  $Li_2O-ZrO_2-SiO_2$  (LZS), mostraram a viabilidade de se obter um produto com características adequadas ao uso como revestimento em projetos arquitetônicos (Oliveira e Manfredini, 1998). Nesses estudos verificou-se que o material apresenta um desempenho superior se comparado a outros materiais utilizados como revestimento, em relação ao módulo de ruptura e abrasão profunda. Esse alto desempenho na resistência mecânica está relacionado à presença de fases cristalinas como o silicato de zircônio ( $ZrSiO_4$ ) (Oliveira et al, 1998a).

A adição de Alumina ( $Al_2O_3$ ) no sistema LZS permite a formação da fase cristalina espodumênio -  $\beta$  ( $Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2$ ) (Montedo, 2005). Embora esse sistema LZSA tenha apresentado bons resultados, sua resistência ao risco é menor

que aquele obtido em outros sistemas cerâmicos. Na tentativa de superar esta limitação, partículas de reforço podem ser adicionadas, formando-se um material compósito cuja matriz é constituída por um sistema vitrocerâmico LZSA com partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{ZrO}_2$ .

O objetivo deste trabalho é o estudo do comportamento durante a sinterização do sistema LZSA, utilizando-se como elementos de reforço partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ .

Para isto, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterização física (análise granulométrica, densidade e porosidade) das composições estudadas;
- Caracterização térmica (dilatometria e ATD) com objetivo de avaliar comportamento térmico do material durante o processo de sinterização, e verificar também as reações que ocorrem durante o processo de sinterização;
- Caracterização microestrutural e estrutural (MEV e difração de raios x) para analisar a microestrutura do material, como também, as fases formadas após o processo de sinterização;
- Caracterização mecânica (resistência à flexão e microdureza), para avaliar as propriedades mecânicas dos materiais envolvidos no trabalho.

# **Capítulo 2**

---

## **Revisão Bibliográfica**

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Vidros

Os Vidros são sólidos inorgânicos não cristalinos onde sua principal característica é a ausência do ordenamento estrutural periódico de longo alcance (Kingery et al, 1976).

De acordo com a ASTM (American Society for Testing and Materials), o vidro é um produto inorgânico fundido que foi resfriado até um estado rígido sem experimentar a cristalização.

Uma importante característica dos vidros que os diferenciam de sólidos cristalinos é a ausência de um ponto de fusão bem definido (temperatura de *liquidus*). Os materiais vítreos possuem um intervalo de fusão entre uma temperatura em que o material é sólido e uma temperatura em que ele está no estado fundido. Pode-se dizer que estes materiais são caracterizados por apresentarem a temperatura de transição vítrea.

A maneira tradicional de se produzir um vidro consiste em resfriar um líquido suficientemente rápido de modo que não haja tempo suficiente para que ocorra o fenômeno da cristalização. À medida que a temperatura diminui, o aumento contínuo da viscosidade resulta em uma menor mobilidade atômica até sua solidificação final. Para um melhor entendimento deste processo é conveniente observar a evolução do volume específico  $V$  em função de  $T$ . Como mostrado na figura 1.

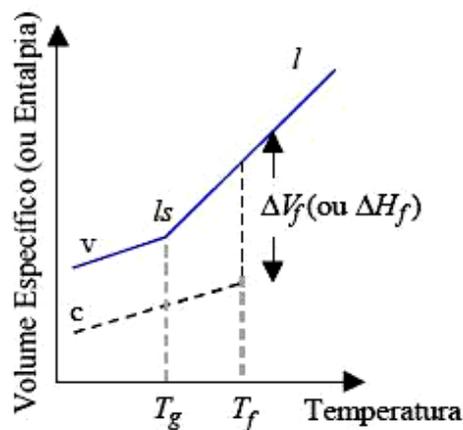


Figura 1. Variação do volume específico de um vidro e um cristal em função da temperatura (adaptado de Kingery et al, 1976).

Iniciando com um líquido a uma temperatura elevada, a diminuição desta causa primeiramente uma contração. Quando o ponto de solidificação (ou congelamento)  $T_f$  é atingido, dois fenômenos podem ocorrer:

- a) Ou o líquido se cristaliza e a descontinuidade  $\Delta V_f$  (geralmente uma contração) surge;
- b) Ou o líquido passa para um estado superesfriado, se for evitada a cristalização

Neste último caso o ponto representativo segue a extensão da curva  $I$  do líquido, além do ponto  $T_f$  sem descontinuidade, como se o material ignorasse a existência do ponto de solidificação  $T_f$ .

No Primeiro caso, ao se completar a cristalização, à medida que o calor é retirado do material, o sólido resultante contrai de novo, a inclinação da curva sendo agora menor do que no estado líquido. No segundo caso, a diminuição da temperatura continua provocando a contração do líquido superesfriado, com uma inclinação (coeficiente angular) da curva igual à da fase líquida original. Assim, a partir de uma determinada temperatura  $T_g$ , e o coeficiente angular da curva decresce para se aproximar ou se igualar ao do sólido cristalizado. Esta quebra na curva de esfriamento marca a passagem de um líquido superesfriado ao vidro. A temperatura  $T_g$  é chamada de temperatura de transição vítrea. A viscosidade do líquido aumenta continuamente, à medida que a temperatura diminui, e a passagem pela  $T_g$  corresponde a uma viscosidade de aproximadamente  $10^{12}$  a  $10^{13}$  Pa.s, e esta possui um valor fixo variando apenas a  $T_g$ , e esta transição corresponde a temperatura em que se observa uma mudança na inclinação da curva volume específico x temperatura.

### 2.1.1 – Estrutura do vidro

A primeira tentativa de sucesso em caracterizar os materiais entre formadores e não-formadores vítreos foi proposta por Zachariasen (Navarro, 1991; Paul, 1990). Reconsiderando o trabalho de Goldschmidt, e por raciocínio empírico, estabeleceu um conjunto de regras que tiveram impacto substancial na pesquisa de vidros, pois

era capaz de explicar porque, por exemplo,  $\text{SiO}_2$  era um formador e  $\text{Na}_2\text{O}$  não, e ainda porque quando adicionados formavam vidros em determinadas composições.

Sua análise se baseou nas forças de ligação interatômicas em vidros e cristais serem similares, dadas as propriedades mecânicas similares dos dois tipos de sólidos e no fato de os vidros, assim como os cristais consistirem de uma “estrutura” tridimensional estendida, porém a característica difusa da difração do espectro de raios x mostra que a estrutura não é simétrica e periódica como ocorre nos cristais, pelo menos em longo alcance.

Na figura 2 é mostrada uma representação esquemática de uma estrutura cristalina ordenada e de uma rede vítrea aleatória de composições iguais.

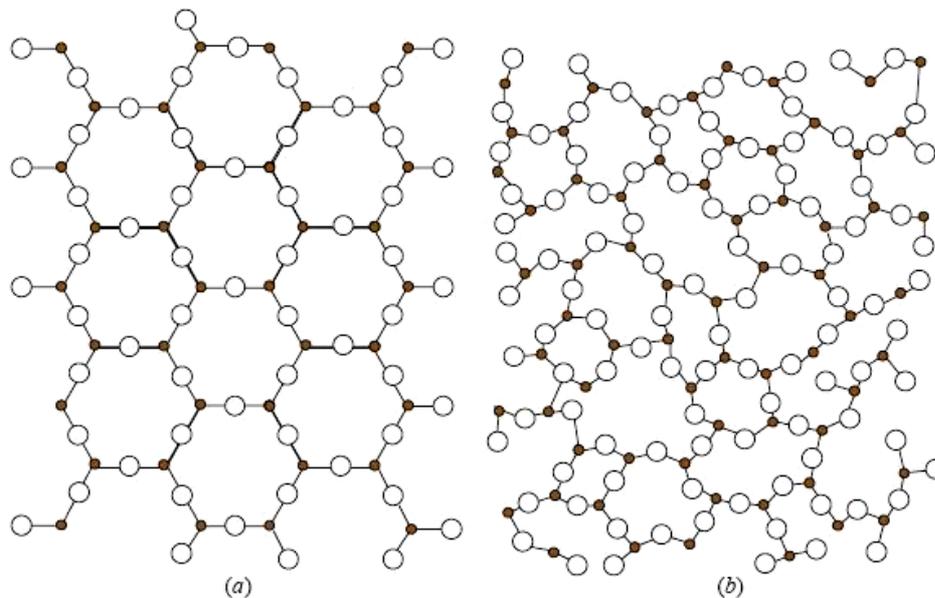


Figura 2. Representação esquemática de uma estrutura cristalina ordenada (a), uma rede vítrea aleatória de mesma composição (b) (Kingery et al, 1976).

Zachariasen, após exames de estruturas formadas por diferentes poliedros de coordenação, elaborou um conjunto de regras a serem obedecidas para que um óxido seja formador de vidros (Zarzycki, 1982).

- a) Nenhum oxigênio deve se unir a mais do que dois cátions A;
- b) O número de oxigênios ao redor de um átomo A deve ser pequeno (3 ou 4)
- c) O poliedro deve se unir pelos vértices e não pelas arestas e faces;
- d) Ao menos três vértices de cada poliedro devem se unir com outros poliedros.

Zachariasen examinou sistematicamente as propriedades de coordenação dos cátions em diferentes óxidos cristalinos e em fluoretos e observou-se que neste último, as regras não se satisfaziam completamente. Outras modificações nas regras posteriormente foram feitas visando adaptar-se a formação de óxidos vítreos mais complexos obtidos pela adição de vários outros óxidos, metais alcalinos, terras raras, etc (Paul, 1990). Portanto, a partir destas modificações foi proposto que:

- a) A amostra contenha uma porcentagem suficiente de cátions arrodoados por tetraedros ou triângulos de oxigênio.
- b) Os tetraedros ou triângulos devem ter apenas vértices em comum.
- c) Alguns átomos de oxigênio estejam ligados somente a dois destes cátions e não formam novas ligações com outros cátions.

Outros autores também propuseram hipóteses para a formação de vidros, porém, nenhuma delas tem sido suficientemente capaz de satisfazer todas as condições (Paul, 1990).

## **2.2 - Vitrocerâmicos**

Os materiais vitrocerâmicos são materiais relativamente novos e se encontram cada vez mais aplicados em diferentes setores devido as suas excepcionais características técnicas incluindo uma ampla gama de propriedades. A primeira empresa a desenvolver os materiais vitrocerâmicos foi o laboratório da Corning Glass Works (USA) em 1957.

Por definição, materiais vitrocerâmicos são sólidos policristalinos que contém normalmente uma fase vítrea residual que se obtém pela fusão e solidificação de componentes vítreos inorgânicos susceptíveis a cristalização controlada (Strnad, 1996).

O conceito de cristalização controlada de um vidro se refere à separação de uma fase cristalina de um vidro precursor em uma forma normalmente de finos cristais, onde o número de cristais, sua velocidade, crescimento e sua dimensão final estão controlados pela aplicação adequada de um ciclo de tratamento térmico. A obtenção de um resultado satisfatório na preparação de materiais vitrocerâmicos depende essencialmente na formação de um numero suficiente de núcleos

cristalinos distribuídos uniformemente ao longo de todo o volume do vidro e segue crescendo, em geral alcançando dimensões de 0,1 a 1 $\mu$ m, com o aumento da temperatura até que a fase cristalina ocupe um volume que fique situado entre 50 e 100% do volume original ocupado pelo vidro precursor (Strnad, 1996).

As características de um material vitrocerâmico dependem basicamente das propriedades dos cristais formados e da fase vítrea residual que constitui esses materiais. Este tipo de fase cristalina assim como as propriedades finais destes materiais podem ser controladas a partir da composição do vidro precursor e do tratamento térmico.

No entanto, os materiais vitrocerâmicos se diferenciam dos materiais cerâmicos tradicionais pelas seguintes propriedades (Montedo 2005):

- Boa tenacidade;
- Boa resistência à flexão, abrasão e ao risco;
- Ampla faixa de coeficiente de expansão térmica, podendo mesmo alcançar valores negativos, conferindo resistência ao choque térmico;
- Boa resistividade elétrica;
- Boa resistência química (dependendo da composição);
- Podem ser facilmente coloridos;
- Podem ser opacos ou transparentes, dependendo do tamanho dos cristais.

### 2.2.1 - Classificação dos vitrocerâmicos

Os sistemas vitrocerâmicos de maior interesse são baseados principalmente nas fases cristalinas presentes na estrutura, como, espodumênio -  $\beta$ , quartzo -  $\beta$ , cordierita, mica e silicato de lítio, os quais são apresentados a seguir (Oliveira, 2002):

Dentre os sistemas vitrocerâmicos podemos destacar primeiramente os formados pela fase cristalina espodumênio -  $\beta$  ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ ) sendo este obtido pela nucleação acelerada com  $\text{TiO}_2$  a 780°C e posterior tratamento térmico e crescimento de cristais até 1125°C.

Muito similar às composições baseadas em espodumênio -  $\beta$  são aqueles baseados na nucleação da fase cristalina quartzo -  $\beta$ . Estes vitrocerâmicos se caracterizam por apresentarem cristais muito finos (solução sólida quartzo  $\beta$ ) que lhe

confere transparência. A máxima temperatura de tratamento térmico se limita a 900°C e em alguns casos provocaria a transformação do quartzo-  $\beta$  em espodumênio -  $\beta$ . Seus agentes de nucleação são o  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ . Por outro lado, estes materiais se caracterizam por apresentarem um baixíssimo coeficiente de expansão térmica.

Outra classe de materiais vitrocerâmicos são aquelas que possuem em sua constituição como fase cristalina principal a corderita ( $2\text{MgO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ), possuindo uma elevada resistência mecânica como principal característica, tendo também uma alta resistividade elétrica.

Sistemas baseados na presença de silicato de lítio possuem a propriedade de fotosensibilidade como sua principal característica. Sua cristalização é induzida pela luz ultravioleta graças à presença do  $\text{CeO}_2$  (atua como sensibilizador) e a prata metálica (agente nucleador). Suas principais fases são dissilicato de lítio e metassilicato de lítio.

Entretanto, outros sistemas vitrocerâmicos têm sido estudados e são de extrema importância para o entendimento deste trabalho. Estes sistemas podem ser apresentados a seguir:

#### **2.2.1.1 - Vitrocerâmicos baseados no sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ :**

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

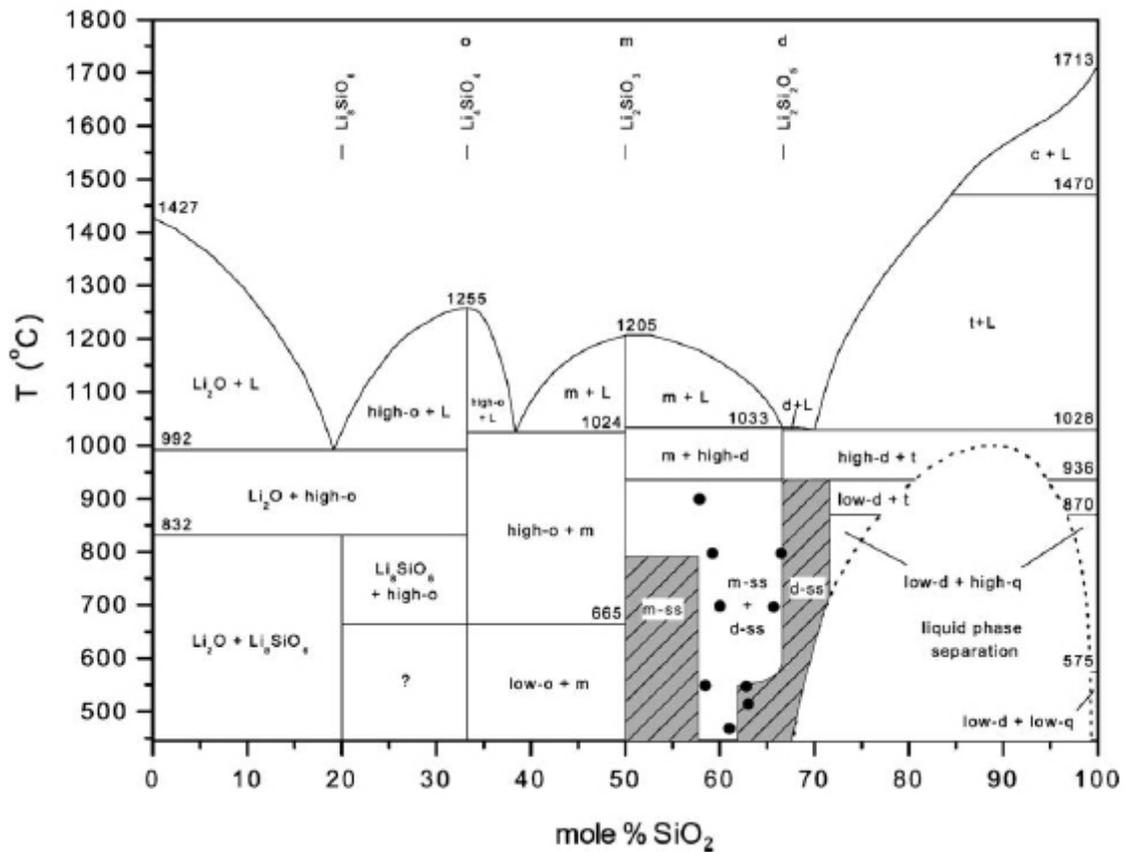


Figura 3. Diagrama de fases do sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  (Migge, 1988)

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

### 2.2.1.2 - Vitrocerâmicos baseados no sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ :

Este sistema, também conhecido como LAS, baseia-se em aluminossilicatos de lítio que são substâncias com baixo coeficiente de expansão térmica, onde a principal fase cristalina pode ser uma solução metaestável de quartzo- $\beta$  ou uma fase

estável de espodumênio -  $\beta$  ou eucryptita -  $\beta$ , vistas no diagrama de fases da figura 4. O tipo de fase depende da composição inicial, tratamento térmico escolhido e dos agentes nucleantes empregados. Os agentes nucleantes mais eficientes para o sistema são  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ou uma mistura destes, para atingir uma alta taxa de nucleação.

Os vitrocerâmicos transparentes baseados na solução sólida de quartzo- $\beta$  contem normalmente, pelo menos dois tipos de óxidos:  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{ZnO}$ . Dentro da família de cristais de solução sólida que podem ser derivados da estrutura de cristais de quartzo -  $\beta$ , a composição estequiométrica eucryptita- $\beta$  é especial (Pannhorst, 1995). A substituição de  $\text{Si}^{+4}$  na estrutura do quartzo por  $\text{Al}^{+3}$  pode ser obtida se houver a compensação por  $\text{Li}^{+1}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  ou  $\text{Zn}^{+2}$ . Por outro lado quartzo apresenta uma transição de fase reversível a  $573^\circ\text{C}$  (quartzo- $\alpha$  para quartzo- $\beta$ ) que é estável à temperatura ambiente quando pelo menos 20% molar do  $\text{SiO}_2$  for substituído por um dos pares ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ), ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ) ou ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ).

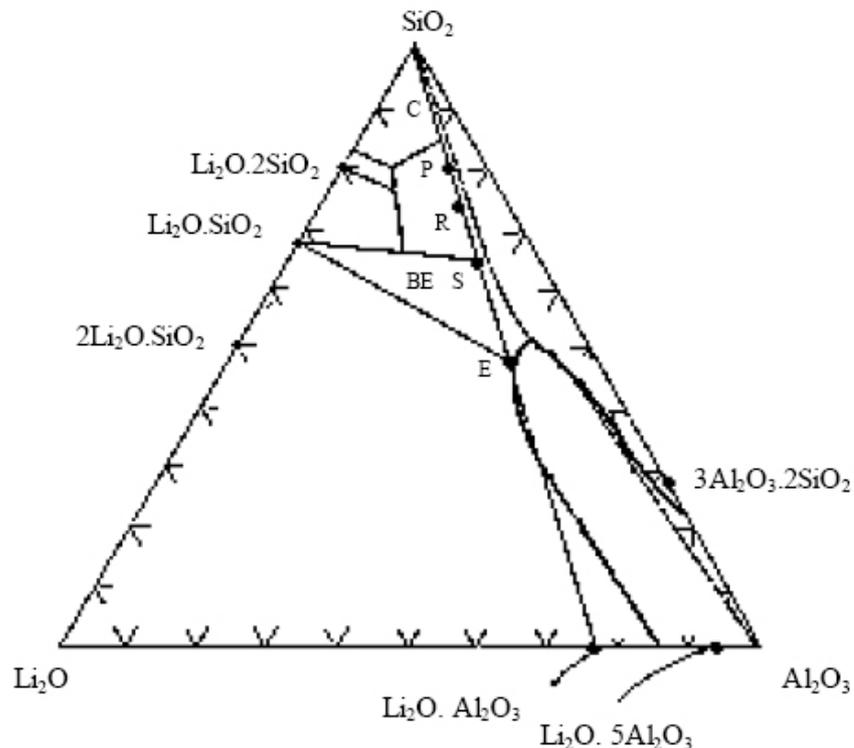


Figura 4. Diagrama de fases do Sistema LAS: E – eucryptita ( $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ); S – espodumênio -  $\beta$  ( $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$ ); R - ortoclásio de lítio ( $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$ ); P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

De forma geral, a substituição de  $\text{SiO}_2$  por  $\text{LiAlO}_2$  resulta em uma diminuição do coeficiente de expansão térmica (CET). O efeito da substituição do quartzo por  $\text{LiAlO}_2$  pode ser verificado na figura 5, onde para uma quantidade de 15% molar de  $\text{LiAlO}_2$  observa-se valores negativos do CET para temperaturas superiores a  $400^\circ\text{C}$ . Outros compostos também podem alterar o CET quando substituem o  $\text{SiO}_2$ , por exemplo, a substituição pelo  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , resulta em uma pequena diminuição do CET; enquanto com a substituição por  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , resulta em um aumento do CET.

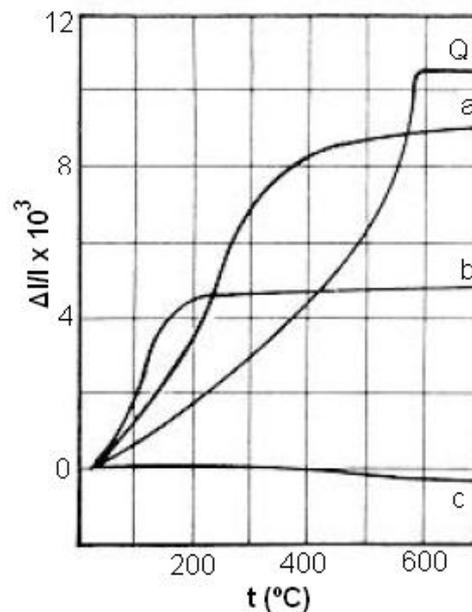


Figura 5. Curvas dilatométricas de soluções sólidas de quartzo preparadas pela cristalização de vidros do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3$  contendo: (a) 5% molar de  $\text{LiAlO}_2$ , (b) 10% molar de  $\text{LiAlO}_2$ , (c) 15% molar de  $\text{LiAlO}_2$ , (Q) quartzo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

Segundo Panhorst (1995), o  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  são eficientes agentes nucleantes neste sistema e a utilização de ambos tem a vantagem de reduzir a temperatura da transformação do vidro base no vitrocerâmico.

### 2.2.1.3- Vitrocerâmicos baseados no sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ :

O sistema LZS pode ser definido como um sistema ternário ao qual tem sua origem no sistema binário  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  onde se adicionaram teores de  $\text{ZrO}_2$ . A adição deste óxido na estrutura confere uma redução do coeficiente de expansão térmica, aumento da densidade, da microdureza e da resistência ao ataque químico, proporcionando também uma maior tendência à cristalização. (Oliveira 1997)

Oliveira et al (2000) observou que vidros do sistema LZS com teores de até 11% em mol de  $\text{ZrO}_2$  apresentaram transição vítrea a  $600^\circ\text{C}$  e um pico de cristalização a  $860^\circ\text{C}$ , estando este pico associado à formação das fases silicato de zircônio e dissilicato de lítio. Os vidros formados com estas composições são transparentes. (Oliveira et al, 1998) Leonelli et al (1998) também constatou em seus estudos a formação das fases cristalinas dissilicato de lítio e silicato de zircônio para o sistema LZS durante o processo de sinterização, obtendo uma otimização das propriedades mecânicas e químicas para fração de zircônia igual a 23% em massa.

### 2.2.1.4 - Vitrocerâmicos baseados no sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ :

Montedo, 2005, realizou um estudo objetivando investigar as potencialidades de um novo sistema vitrocerâmico, a partir de uma das composições do sistema LZS, escolhido por apresentar resultados interessantes de resistência mecânica e química, porém, com elevado coeficiente de expansão térmica (CET). Este estudo consistiu em substituir parte da zircônia por alumina nesta composição LZS, pois esta, proporciona a cristalização da fase espodumênio -  $\beta$  que possui baixo CET. A partir desta substituição obteve-se um novo sistema vitrocerâmico denominado LZSA. Montedo 2005 observou que este novo sistema não apresentou valores de resistência ao risco que atendessem as exigências das aplicações. A partir disto o mesmo, introduziu partículas de reforço de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{ZrSiO}_4$ .

Os resultados mostraram que a substituição parcial da zircônia pela alumina ocasionou uma diminuição da massa específica, bem como a diminuição do CET, alteração da temperatura de cristalização. Esta alteração da temperatura de cristalização levou à um aumento da porosidade e diminuição da retração linear, isto

devido a um estreitamento da faixa compreendida entre  $T_c$  e  $T_g$ , causando um fenômeno de interrupção da sinterização pela cristalização.

O sistema, desta forma, apresentou as seguintes propriedades em relação aos materiais tradicionais utilizados como revestimento (Montedo2005):

- Boa resistência mecânica;
- Boa resistência química;
- Baixo coeficiente de expansão térmica;
- Elevada resistência ao risco;
- Ausência de brilho.

## **2.2.2 Processamento dos materiais vitrocerâmicos**

### **2.2.2.1 Matérias primas utilizadas**

Existem muitas matérias primas usadas na produção de vitrocerâmicos. Um grande número delas são obtidas a um baixo custo, devido à simplicidade de sua composição como o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), argilas e etc. As análises e formulações das misturas das matérias primas requerem cuidado, pois, pequenos níveis de impurezas podem afetar a cristalização dos vidros. Os sistemas convencionais são compostos por óxidos de elementos comuns como silício, alumínio, boro, sódio, cálcio e etc. Por outro lado, a natureza multicomposicional dos vidros podem incorporar misturas de minerais naturais complexos que contém espécies químicas comuns a uma formulação particular. O uso destes minerais ajuda geralmente nos processos de mistura e fusão. Como por exemplo, podemos citar o feldspato, dolomita, petalita, espodumênio e nefelina (Oliveira, 2002).

### **2.2.2.2 Fusão**

Fornos intermitentes e mais freqüentemente fornos contínuos, elétricos e a gás são elementos imprescindíveis na transformação e fusão de vidros para vitrocerâmicos. A velocidade de aquecimento e a temperatura de fusão dependem

do tipo de mistura do vidro em questão, do modelo do forno, do tipo de sistema de aquecimento e acima de tudo, do vidro fundido (Oliveira, 2002). As composições mais comuns no sistema vitrocerâmico são os que contêm os elementos  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pois são estes que determinam a temperatura de fusão.

### **2.2.2.3 Conformação**

Na produção de vitrocerâmicos são empregadas todas as técnicas de conformação utilizadas na fabricação de vidros como a utilização de moldes vazados, compactação, sopro e laminação. Como os materiais vitrocerâmicos se produzem a partir de uma variedade de composições de vidros, a conformação de uma forma geométrica requer uma viscosidade adequada, independente da composição do vidro, e também, de uma temperatura adequada de trabalho. Estas temperaturas devem ser superiores a  $T_g$  para prevenir uma cristalização indesejada que podem originar defeitos na peça de vidro.

Durante as operações de conformação é importante a prevenção do reaquecimento do vidro a temperaturas em que se observa o crescimento de cristais. Isto pode ocorrer se o vidro for previamente submetido a temperatura abaixo da temperatura crítica de nucleação, ou seja, inferior a temperatura onde se observa este fenômeno. O esfriamento do vidro abaixo desta temperatura pode provocar uma nucleação, dando origem, com o reaquecimento, a uma cristalização parcial e, desta forma, provocando tensões internas em sua estrutura.

### **2.2.2.4 Acabamento**

Depois da conformação, existem algumas operações que podem ser realizadas para garantir a forma das peças de vidro. As operações secundárias tais como, conformação, laminação, e extrusão necessitam de um reaquecimento, para tentar eliminar possíveis defeitos oriundos destes processos. Geralmente, se utiliza um polimento a quente visando eliminar rugosidades superficiais. No caso dos vitrocerâmicos, este processo torna-se inviável, pois pode produzir uma cristalização prematura, desta forma, o polimento mecânico é a técnica mais utilizada nestes componentes, caso se queira tolerâncias dimensionais menores.

### 2.2.2.5 Cristalização

A cristalização dos vidros é um fenômeno que está relacionado do ponto de vista termodinâmico, com a diminuição da energia livre do sistema. Este fenômeno é classificado segundo o mecanismo de nucleação, como homogêneo e heterogêneo. Quando a nucleação dos cristais acontece de maneira homogênea, a composição química do cristal formado é a mesma do vidro precursor. E quando a nucleação dos cristais se produz de modo heterogêneo, estes apresentam formas e composições químicas diferentes do vidro precursor. Neste último caso, a nucleação se origina na superfície das impurezas, em partículas introduzidas como agente de nucleação e também na superfície livre do material. Na prática, a nucleação de cristais é produzida majoritariamente de maneira heterogênea.

A cristalização pode ocorrer de duas maneiras:

- a) Superficial: os cristais crescem perpendicularmente à superfície;
- b) Volumétrica: os cristais são nucleados uniformemente em todo o volume do material.

A introdução de agentes de nucleação induz a cristalização sobre todo o volume do material e aumenta o número de núcleos por unidade de volume e de tempo. A cristalização superficial é mais comum e normalmente necessita de menor energia de ativação.

Os vidros, especialmente aqueles formulados para serem convertidos em vitrocerâmicos requerem geralmente um ou mais ciclos de tratamentos térmicos. A relação entre tempo e temperatura deve ser crítica. Os valores de velocidade de aquecimento e tempo de tratamento a diferentes temperaturas assumem um papel importante na nucleação no desenvolvimento de uma fase cristalina desejada e na microestrutura resultante. Alguns tratamentos térmicos aplicados em materiais vitrocerâmicos visam aquecê-los a uma temperatura entre 50 e 100°C e mantêm-se esta durante um determinado intervalo de tempo. Este procedimento garante a ocorrência do fenômeno de nucleação, e do crescimento de cristais em função da

microestrutura e das propriedades finais desejada. Estas faixas de temperatura de tratamentos térmicos de nucleação e cristalização em materiais vitrocerâmicos variam de acordo com o tipo de sistema. Um exemplo de tratamento térmico utilizado em vitrocerâmicos está ilustrado na figura 6, onde o primeiro patamar a 750°C, corresponde à etapa de nucleação dos cristais, e a 900°C é a etapa de cristalização, onde ocorre o crescimento dos cristais nucleados no patamar anterior, com uma redução significativa da fase vítrea no material.

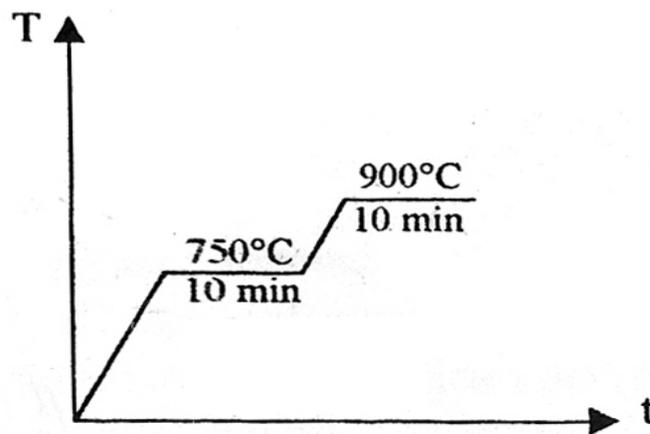


Figura 6. Tratamentos térmicos em vitrocerâmicos do sistema LZS. (Nucleação e Cristalização).(Oliveira 2002)

Quando ocorre a cristalização de um vidro, sua densidade aumenta e em conseqüência, o vitrocerâmico se contrai. Esta contração é geralmente pequena, na ordem de 1 a 5% do volume (Oliveira e Alarcon, 1998).

### 2.2.3 Propriedades e aplicações

A gama de propriedades inerentes aos cristais formados a partir do vidro precursor determina por sua vez o potencial dos vitrocerâmicos. Entre as características mais interessantes destes materiais incluem baixos coeficientes de expansão térmica, transparência ótica, elevada resistência química e mecânica. É importante ressaltar a biocompatibilidade e aplicação onde se requer, em particular, alta resistência a choques térmicos e oxidação. Outra aplicação particularizada é a substituição de ossos ou próteses vitrocerâmicas baseadas em apatita. A escolha do

sistema vitrocerâmico, o desenvolvimento de sua morfologia, cristais e microestrutura nas diversas fases do processo determinam o comportamento do material para uma determinada aplicação. (Oliveira e Alarcon, 1998). Estas propriedades descritas acima estão mostradas na tabela 1 abaixo.

**Tabela 1.** Principais vitrocerâmicos comerciais com indicação do sistema de origem, nome comercial, fases cristalinas mais importantes, propriedades e aplicações (Oliveira, 2002).

Sistema	Nome Comercial	Fase cristalina	Propriedades	Aplicações
Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Pyroceram (9608)	espodumênio - β	Opaco, com baixo coeficiente de expansão térmica e resistência química.	Utensílios de cozinha resistente ao calor e ao choque térmico, etc.
	Fotoceram	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Opaco, com excelentes propriedades dielétricas e boa resistência mecânica e química.	Pequenos componentes de precisão, etc.
	Cer-Vit	quartzo - β	Pode ser transparente ou opaco, coeficiente de expansão térmica muito baixo, muito resistente ao choque térmico. Apresenta boa resistência mecânica e química.	Espelhos, componentes de telescópio e óticos em geral, laser, placas para esquentar alimentos, microcircuitos, refratários, etc.
	Hercuvit	quartzo - β	Baixo coeficiente de expansão térmica, alta transparência, elevada resistência mecânica a abrasão e al choque térmico.	Paneles e portas de fornos, superfícies de trabalho em laboratório, etc.
	Sitalls	espodumênio - β e β-eucryptita	Opaco e transparente. Baixo coeficiente de expansão térmica, resistente a abrasão e a agentes químicos, isolante elétrico e resistente ao calor.	Reatores, misturadores de substâncias químicas, máquinas têxteis, material abrasivo, espelhos astronômicos, componentes elétricos e eletrônicos, trocadores de calor, etc.
	Schott GlasKeramik	quartzo - β	Baixo coeficiente de expansão térmica, elevada transparência, pode ser opaco ou colorido, bom acabamento superficial, bom isolante elétrico, elevada resistência mecânica e ao calor.	Aplicações óticas, espelhos de telescópio, placas de fogões e fornos, etc.
	Neoceram	quartzo - β e/ou espodumênio - β	Transparente e opaco, baixo coeficiente de expansão térmica, pode ser utilizado a altas temperaturas, elevada resistência mecânica	Unidades de aquecimento e emissão de calor, isolantes elétricos, fabricação de lasers, revestimentos de fornos de microondas, materiais de laboratório, etc.

**Tabela 1(continuação).** Principais vitrocerâmicos comerciais com indicação do sistema de origem, nome comercial, fases cristalinas mais importantes, propriedades e aplicações (Oliveira, 2002).

MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Pyroceram 9606	Cordierita	Elevada resistência mecânica, opaco (branco), excelentes propriedades elétricas, elevada resistência a abrasão, transparente a ondas de radar.	Cápsulas de mísseis, cápsulas de radares, antenas de microondas, isoladores elétricos de grandes dimensões, pequenos tubos para trabalhos a muito baixas pressões.
CaO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Neopariés*	Wolastonita (CaO.SiO <sub>2</sub> )	Resistente a efeitos atmosféricos, elevada resistência química e a abrasão. Pode imitar pedras naturais como o mármore e o granito.	Pisos e revestimentos.
CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Slagceram	Wolastonita, Anortita, Diopsita	Altíssima resistência mecânica e ao desgaste abrasivo.	Pisos que necessitam elevada resistência ao desgaste abrasivo.
	Slagsitall**	Wolastonita, Anortita	Boa resistência mecânica, elevada resistência a abrasão, buena resistência química.	Indústria da construção , pisos e revestimentos, tubos para condução de gás, proteção de ventiladores industriais, material resistente a corrosão química, industria agrícola, etc.

\* Material Sinterizado, \*\*Também pode ser obtido por sinterização.

### 2.3 Alumina – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dentre os óxidos metálicos o de alumínio (alumina) é um dos mais estudados nos últimos anos, visando aplicações tribológicas.

A Alumina- $\alpha$  apresenta caráter predominantemente iônico e possui estrutura cristalina hexagonal. Além da estabilidade química, o caráter da ligação predominante iônico em uma estrutura cristalina, com poucos sistemas de escorregamento, faz com que a alumina- $\alpha$  possua como característica intrínseca dureza e módulo elástico elevados (Chawla, 1993). Estas propriedades fazem com que este material tenha potencialidade de melhorar a resistência ao risco e o desgaste por abrasão quando adicionado a sistemas vitrocerâmicos. As propriedades da alumina estão listadas na tabela 2.

**Tabela 2.** Propriedades da alumina para vários valores de densidade relativa  
(Acchar, 2000; Lee e Rainford, 1994)

	<b>Alumina 99,9%</b>	<b>Alumina 99,7%</b>	<b>Alumina 98% (1,5% SiO<sub>2</sub>)</b>	<b>Alumina 96%</b>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	3,96-3,98	3,85-3,90	3,80-3,85	3,72
Tenacidade (MPa.m <sup>1/2</sup> )	3,8-4,5	5,0-6,5	4,5-5,0	-
Módulo de Elasticidade (GPa)	400-410	350-380	340-350	303
Resistência a Flexão (MPa)	550-600	300-400	350-400	358
Energia de fratura (J/m <sup>2</sup> )	-	40-50	30-40	-
Condutividade térmica 20- 1000°C (W/mk)	38,9	23-26	20-23	24
Choque Térmico (°C)	-	240	280	-
Coeficiente de dilatação Linear (°C <sup>-1</sup> )	6,5-8,9 x 10 <sup>-6</sup>	8,0 x 10 <sup>-6</sup>	7 x 10 <sup>-6</sup>	7,4 x 10 <sup>-6</sup>
Dureza Mohs (Rockwell 84)	-	9	9	-

Dentre as formas alotrópicas da alumina, a alumina- $\alpha$  se caracteriza por apresentar um maior potencial de aplicação. A estrutura pode ser descrita como uma estrutura hexagonal densa de íons de oxigênio, na qual 2/3 dos vazios octaédricos são ocupados por cátions Al<sup>3+</sup>.

Nas últimas décadas, as cerâmicas de alumina- $\alpha$  têm sido empregadas nas mais diversas áreas, destacando-se para aplicações estruturais e químicas como guias fios, bicos pulverizadores, cadinhos, ferramentas de corte, material de implante ósseo e dentário. (Doerre e Hubner, 1984).

Baseado nestas informações, a alumina foi selecionada para ser adicionada como material de reforço em vitrocerâmico do sistema LZSA. Desta forma pretende-se formar um compósito cerâmico LZSA Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\alpha$  e a partir daí, medir as propriedades físicas e mecânicas deste material.

## 2.4 Zircônia – ZrO<sub>2</sub>

A zircônia, devido às suas propriedades mecânicas, térmicas, químicas, elétricas e óticas, vem aumentando consideravelmente o seu uso em aplicações industriais. O elemento zircônio ocorre na natureza sob a forma de silicatos de zircônio, ZrSiO<sub>4</sub>, principalmente sob a forma de areias, sendo assim muito abundante.

A zircônia apresenta três estruturas cristalinas: a fase monoclinica é estável desde a temperatura ambiente até a temperatura da ordem de 1170°C, onde se transforma na tetragonal, estável até 2370°C, transformando-se a seguir, na cúbica, estável até 2680°C. A transformação da fase tetragonal para monoclinica é martensítica que é de grande importância para o emprego de cerâmica a base de zircônia. A adição de certos óxidos como MgO, CaO e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tem como função estabilizar total ou parcialmente a fase cúbica e posteriormente à obtenção das propriedades mecânicas desejadas.

Diversos tipos de zircônia podem ser desenvolvidos, zircônia totalmente estabilizada, zircônia tetragonal policristalina e zircônia dispersa em matriz cerâmica. Entretanto, o maior potencial de uso da zircônia é na sua utilização como elemento de reforço em matrizes cerâmicas. (Acchar, 2000). Algumas propriedades da zircônia estão ilustradas na tabela 3.

**Tabela 3.** Propriedades mecânicas de algumas zircônias parcialmente estabilizadas (Lee e Rainford, 1994)

	<b>Mg-PSZ</b>	<b>Ca-PSZ</b>	<b>Y-PSZ</b>
Dureza (GPa)	10-14	14-17	8-12
Modulo de Elasticidade (GPa)	170-210	200-220	180-220
Resistência a Flexão (MPa)	440-720	400-650	650-1000
Tenacidade (MPa.m <sup>1/2</sup> )	6-20	6-12	6-8

Neste trabalho, partículas de zircônia também foram adicionadas a um vidro do sistema LZSA visando melhorar suas propriedades físicas e mecânicas.

# **Capítulo 3**

---

## **Materiais e métodos**

### 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e a metodologia utilizados neste trabalho estão mostrados no fluxograma a seguir:

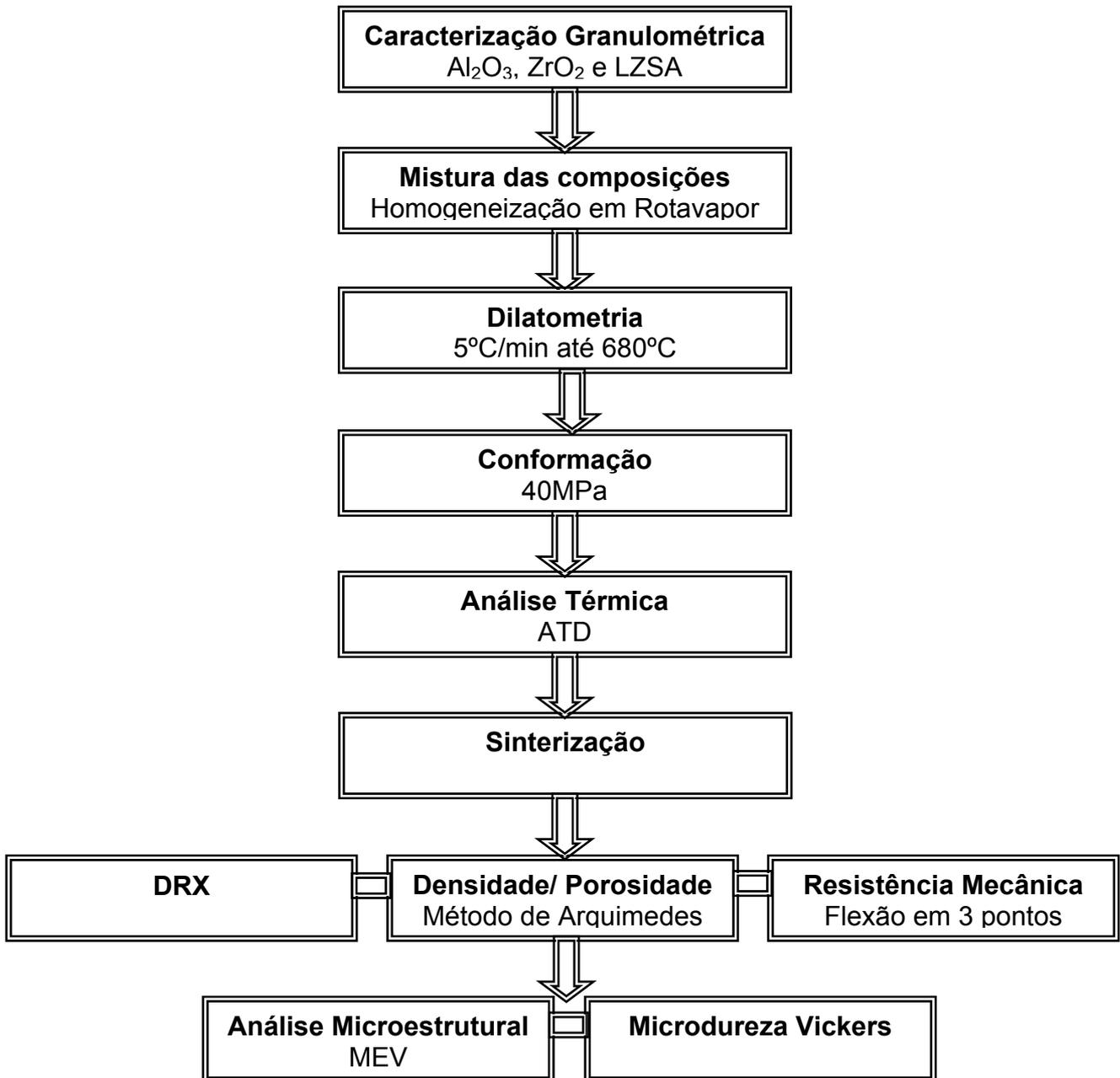


Figura 7. Fluxograma da metodologia empregada neste trabalho.

### 3.1 - Materiais

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foi o pó de alumina, de zircônia e a frita do sistema LZSA. O pó de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\alpha$  A16 SG) foi fornecido pela empresa Bassermam, o pó de zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) foi fornecido pela empresa Aldrich Chemical Co e a vitrocerâmica baseada no sistema  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (LZSA), fornecido pela Universidade Federal de Santa Catarina.

### 3.2 - Metodologia

#### 3.2.1 - Processamento

##### 3.2.1.1 - Preparação das misturas

As composições foram homogeneizadas em um rotavapor, onde os pós foram inseridos em um balão volumétrico contendo acetona  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  – (QEEL) na proporção de 1 grama de pós para 1 ml de solvente. Cada mistura foi aquecida a uma temperatura de  $70^\circ\text{C}$  até a retirada total do solvente (aproximadamente 8 horas). As composições estudadas no trabalho são mostradas na tabela a seguir.

**Tabela 4.** Composições estudadas no presente trabalho.

Composição	Porcentagem em Massa (%)		
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	LZSA
L	-	-	100
L10A	10	-	90
L20A	20	-	80
L30A	30	-	70
L10Z	-	10	90
L20Z	-	20	80
L30Z	-	30	70

### 3.2.1.2 - Conformação

As amostras foram compactadas uniaxialmente em uma matriz metálica de aço inox com dimensões de 30 x 5 mm com pressões de 40 MPa durante 30 segundos, obtendo-se corpos de prova a verde para serem submetidos ao processo posterior de sinterização.

### 3.2.1.3 - Tratamentos térmicos

As amostras foram sinterizadas em um forno resistivo tubular MAITEC FTE - 1600/H (figura 8). Esta etapa foi realizada com taxa de aquecimento de 8°C/min em temperaturas e tempos de isoterma mostrados na tabela 5. Esta tabela resume os diversos ciclos de tratamento térmico e de adições efetuadas no qual o sistema vitrocerâmico foi submetido. Para cada condição mostrada nesta tabela, foram confeccionados 5 amostras. Os patamares de sinterização mostrados na tabela a seguir foram definidos com base nos resultados obtidos a partir das análises dilatométricas e com base nos resultados da literatura (Montedo 2005).



Figura 8. Forno tubular MAITEC FTE-1600/H utilizado para a sinterização dos corpos de prova.

**Tabela 5.** Resumo das condições de sinterização utilizadas no trabalho\*.

Composição	Temperatura (°C)						
	600	650	650 - 850	650 - 900	900	650-950	650-1000
L	L1	L2	L3**	L4	L5	L6	L7
L10A							L10A
L20A							L20A
L30A		L30A1		L30A2	L30A3	L30A4	L30A5
L10Z							L10Z
L20Z							L20Z
L30Z		L30Z1		L30Z2	L30Z3	L30Z4	L30Z5

\* Os tempos de patamar foram de 0,5 hora em todas as temperatura utilizadas.

\*\* Na composição L3 levou-se três patamares na temperatura de 850°C (0,5; 2 e 5 horas).

Como mostrado na tabela 5, a composição de LZSA puro foi sinterizada em sete diferentes ciclos, que vão de L1 à L7. Para os casos onde são mostradas duas temperaturas significa que o material foi aquecido até a primeira temperatura e permaneceu por um intervalo de 30 minutos, após este intervalo, o aquecimento seguiu progressivamente até a segunda temperatura e permaneceu por mais 30 minutos, com exceção da amostra L3, onde ocorreram variações de tempo nesta isoterma final. Finalmente as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente à taxa de 6°C/min.

As amostras contendo a adição de partículas de reforço de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> foram estudadas somente nos ciclos mostrados na tabela. Portanto, a compreensão desta é essencial para o entendimento dos resultados deste trabalho.

### 3.2.2 - Caracterização

#### 3.2.2.1 - Caracterização física

##### – Análise granulométrica

Os pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - $\alpha$ ,  $\text{ZrO}_2$  e LZSA foram submetidos à análise granulométrica em um granulômetro a laser CILAS 1180L, com faixa de medição de 0,04 a 2500 microns. A análise granulométrica de partículas sólidas compreende a determinação do tamanho das mesmas, bem como da frequência com que ocorrem em uma determinada classe ou faixa de tamanho. Nas figuras 9 à 11 são mostrados os gráficos de distribuição granulométrica dos pós utilizados.

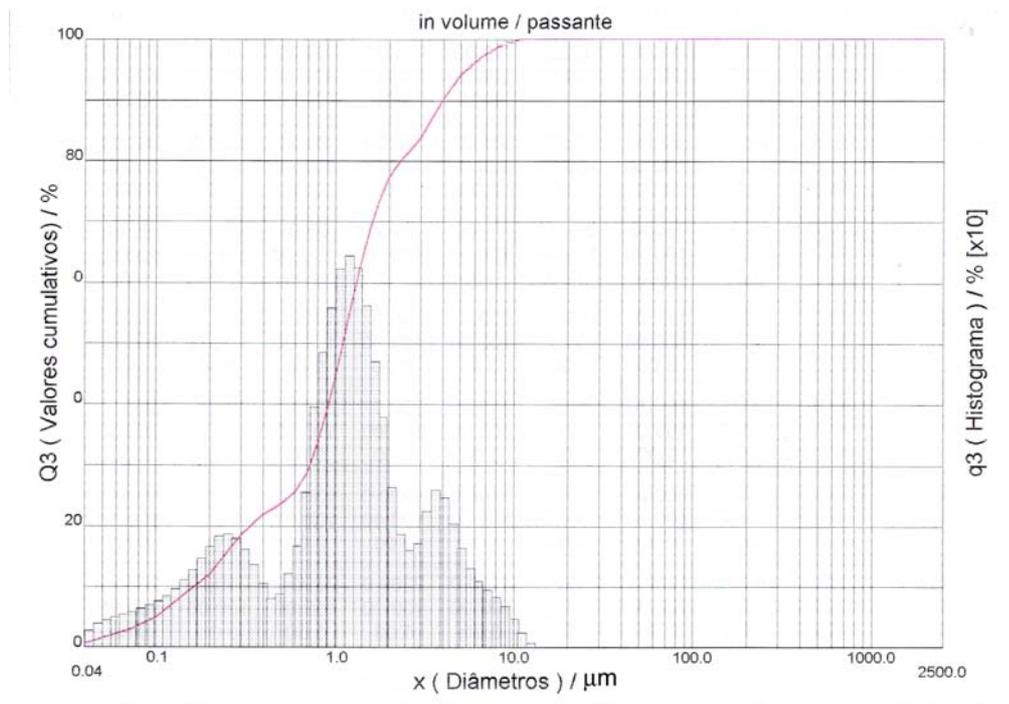


Figura 9. Curva de distribuição granulométrica do pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizado.

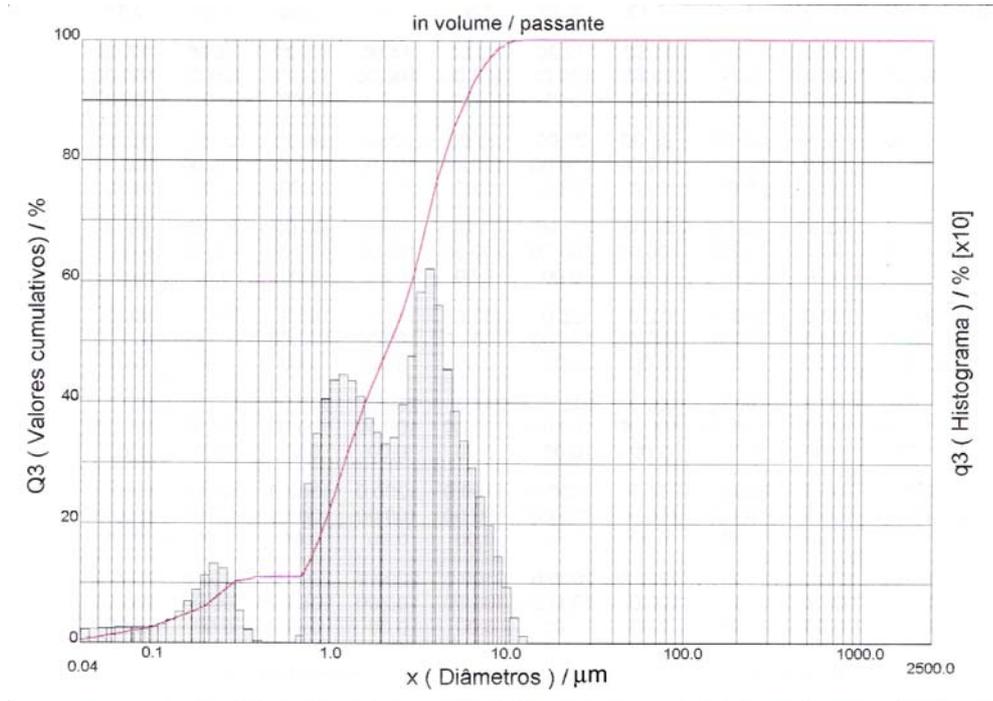


Figura 10. Curva de distribuição granulométrica do pó de ZrO<sub>2</sub> utilizado.

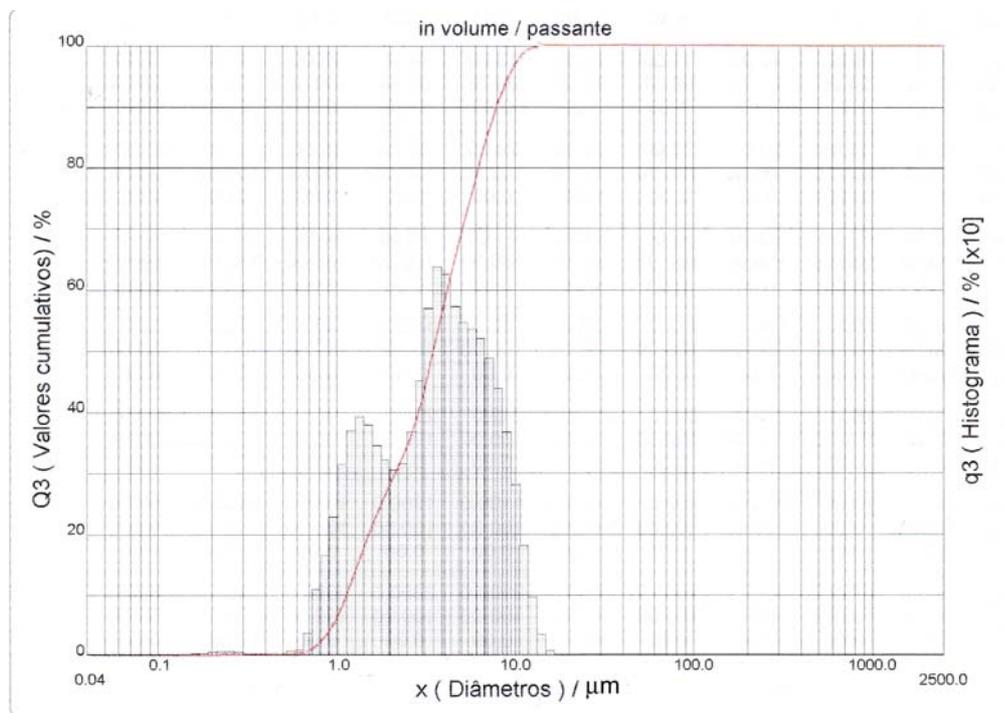


Figura 11. Curva de distribuição granulométrica do pó de LZSA utilizado.

Os pós de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> e LZSA apresentaram tamanho médio de partículas de 1,64, 2,76 e 4,06 μm respectivamente. A introdução de partículas com diâmetro

menor que o material de base pode acarretar melhoras nas propriedades mecânicas (Chawla, 1993).

### – Densidade e porosidade aparente

Os valores de densidade e de porosidade aparente das amostras sinterizadas (tabela 5) foram obtidos utilizando o método de Arquimedes em água. Esta técnica consiste em se medir a massa dos corpos de prova secos ( $M_s$ ), a massa dos corpos saturados com água destilada ( $M_u$ ) e à massa dos corpos imersos em água destilada ( $M_i$ ). Para a execução deste ensaio foi necessária a utilização de uma balança de precisão OHAUS AS-120-S. Os resultados de densidade e porosidade dos corpos de prova foram calculados usando as seguintes equações, de acordo com a Norma ASTM C 373-72:

$$\text{Densidade aparente (g/cm}^3\text{)} = \frac{M_s}{M_u - M_i} \times \rho_{H_2O} \quad (1)$$

$$\text{Porosidade aparente (\%)} = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \cdot 100 \quad (2)$$

### 3.2.2.2 - Caracterização térmica

#### – Dilatometria

As análises dilatométricas foram realizadas em um dilatômetro RB 115 da BP Engenharia, o qual possui porta amostra de alumina e com temperatura máxima de utilização de 1400°C. Este ensaio foi realizado com o objetivo de estudar o efeito da adição da alumina e da zircônia na temperatura de sinterização da composição e na variação dimensional dos corpos de prova. As amostras foram inicialmente prensadas em uma matriz cilíndrica de diâmetro 8 mm à uma pressão de 40 MPa e depois sinterizados até 680°C com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.. As composições estudadas foram: L, L30A e L30Z.

### **– Análise térmica diferencial**

A análise térmica diferencial (ATD) foi efetuada apenas na vitrocerâmica (composição L). Esta análise foi realizada em um equipamento modelo 60H da Shimadzu em atmosfera ambiente e até a temperatura de 950°C à uma taxa de 5°C/min. A técnica tem por objetivo observar o comportamento de variação de entalpia em função do aumento da temperatura e identificar as reações que ocorrem durante este processo.

### **3.2.2.3 - Caracterização microestrutural e estrutural**

#### **– Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi efetuada em um equipamento PHILIPS modelo XL30-ESEM. Esta caracterização foi realizada através da análise das superfícies polidas com pastas de diamante de 15, 9, 6, 3 e 1µm respectivamente e atacadas com ácido fluorídrico HF 2% - VETEC durante um intervalo de 25s.

Este procedimento teve por objetivo associar a microestrutura do material às propriedades apresentadas pelos mesmos em função de sua composição e condições de sinterização.

Nesta mesma etapa de caracterização, efetuou-se a microanálise química por EDS (espectroscopia de energia dispersiva) nas amostras polidas, para se observar os elementos constituintes em uma determinada região da amostra.

#### **– Difração de raios x**

Para a identificação das fases cristalinas formadas durante o processo de sinterização, foi usada a técnica de difração de raios-x em um difratômetro modelo XRD – 6000 SHIMADZU (radiação cobre  $\alpha$ , no intervalo de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ ) nos pós das amostras obtidas. A técnica teve como objetivo analisar a influência da adição de alumina e zircônia como formadores de novas fases cristalinas com a mistura do sistema vitrocerâmico LZSA bem como a influência do tratamento térmico utilizado.

As amostras selecionadas para esta caracterização encontram-se em negrito na tabela 5 vista anteriormente.

### 3.2.2.4 - Caracterização mecânica

#### – Resistência à Flexão

As amostras sinterizadas foram submetidas a ensaios de flexão em 3 pontos utilizando uma equipamento de ensaios mecânicos modelo Zwick/Roel BZ 2.5/TS1T (figura 12), acoplado a um computador. Estas amostras com as dimensões de 6 x 4.5 mm foram submetidas a um processo de acabamento superficial que visa reduzir os defeitos na superfície, que podem vir a influenciar no resultado final do ensaio, o qual consistia em lixamento de suas faces e arestas e polimento destas faces com pasta de diamante de 15 $\mu$ m. Esta análise foi realizada tomando como base na norma ISO 10545-4/95 com velocidade de aplicação da carga de 0,5 mm/min, com uma distância entre os apoios de 20 mm, tendo como objetivo verificar as variações da resistência mecânica em função das composições e condições de sinterização utilizadas.

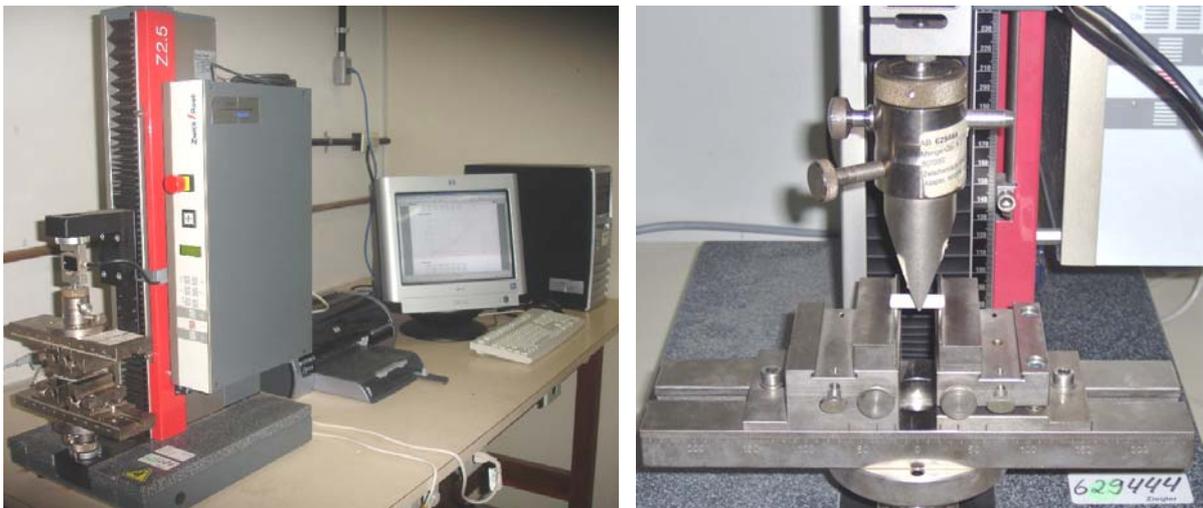


Figura 12. (a) –Máquina Zwick/Roel Z2.5 para ensaios mecânicos utilizada no presente trabalho. (b) – Detalhe do dispositivo na realização de ensaio de flexão em 3 pontos.

## – Microdureza

As medidas de microdureza foram realizadas em um microdurômetro SHIMADZU MICROHARDNESS TESTER HMV2 (figura 13) nas superfícies das amostras polidas, utilizando-se um indentador vickers sob carga de 100g aplicadas durante um intervalo de 15 segundos. Para a determinação dos valores de dureza de cada amostra foram efetuados 5 identações, sendo o resultado final expresso como função da média destes valores.



Figura 13. Microdurômetro utilizado no presente trabalho.

# **Capítulo 4**

---

## **Resultados e discussão**

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - Caracterização física

#### 4.1.1 - Densidade e porosidade

Segundo Clark e Reed (1986), a característica mais desejada de vitrocerâmicos obtidos por sinterização de pós é a obtenção de corpos não porosos uma vez que os poros influenciam as propriedades finais do produto. Os materiais vitrocerâmicos, sobretudo os que apresentam cristalização superficial, apresentam superfícies pré-existentes que atuam como agentes nucleantes e os cristalitos podem crescer da superfície de cada partícula em direção ao centro. Isto promove uma competição entre o processo de cristalização e o de sinterização, provocando uma porosidade residual no material.

Os resultados de densidade e porosidade aparente das amostras foram tanto em função da composição como do tratamento térmico utilizado. Na tabelas 6 a 9 a seguir são mostrados os resultados obtidos para o LZSA puro e adicionado com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  em diversas condições de tratamento térmico. Estas tabelas têm por objetivo mostrar o efeito da composição, temperatura de tratamento térmico e duração deste.

##### 4.1.1.1 - Influência da temperatura nas composições de LZSA puro:

Na tabela 6 são mostrados os resultados de densidade e porosidade do LZSA submetido a diferentes temperaturas de sinterização. Pode-se observar nesta tabela que houve uma significativa redução da porosidade e aumento da densidade entre a composição L1 e a L2, mostrando que a temperatura de 600°C durante o intervalo de 30 minutos não foi suficiente para promover a sinterização do material.

Comparando as composições L1 e L2 houve na ultima uma significativa redução da porosidade e um aumento da densidade, o que está bem evidenciado nas figuras 14 e 15, respectivamente. Isto mostra que o espodumênio- $\beta$  presente a 650°C e ausente na amostra de LZSA sem tratamento, como será mostrados a seguir nos difratograma de raios x, seja um forte indicativo que a presença deste

componente com o aumento de temperatura seja o responsável pelo o aumento da densidade como na redução da porosidade.

**Tabela 6.** Densidade e porosidade aparente das amostras de LZSA puro em diversas condições de tratamento térmico.

Composição L	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade (%)
L1(600°C)	1,67 ± 0,15	35,55 ± 5,82
L2 (650°C)	2,56 ± 0,08	0,21 ± 0,14
L4 (650 – 900°C)	2,55 ± 0,03	0,50 ± 0,26
L5 (900°C)	2,50 ± 0,04	2,00 ± 0,06
L6 (650 – 950°C)	2,39 ± 0,04	5,05 ± 1,42
L7 (650 – 1000°C)	2,48 ± 0,02	3,41 ± 0,44

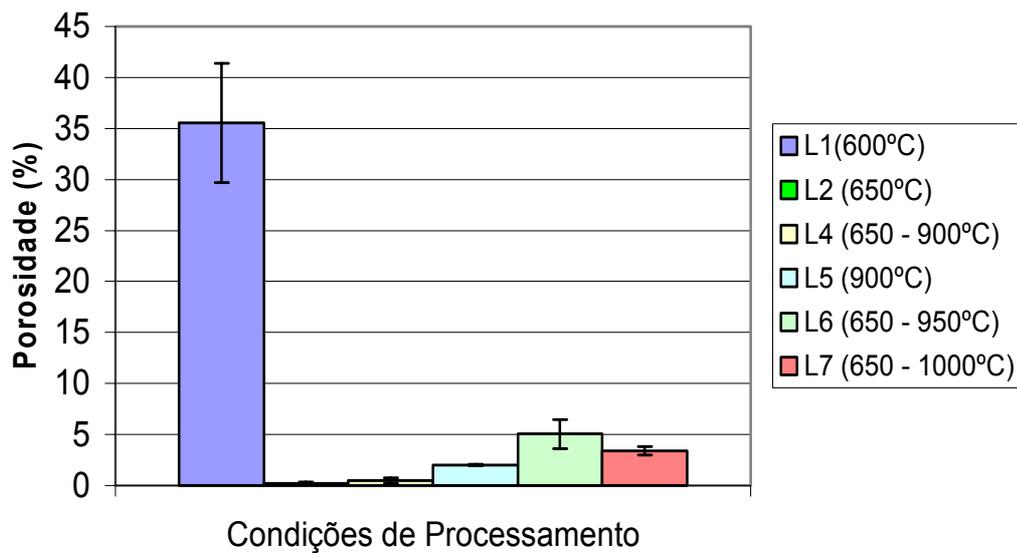


Figura 14. Variação da porosidade tratamento térmico realizado das amostras de LZSA puro.

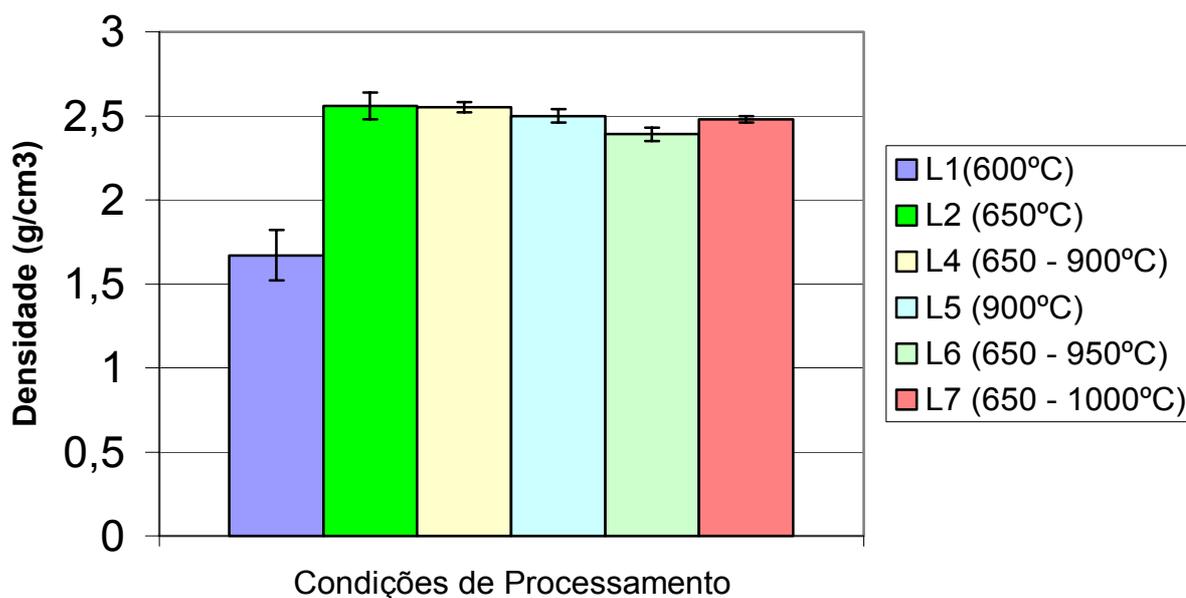


Figura 15. Variação da densidade com o tratamento térmico realizado das amostras de LZSA puro.

A baixa porosidade encontrada na temperatura de 650°C foi tomada como base para a sinterização. Assim etapas posteriores utilizaram a temperatura de 650°C como a ideal para a sinterização. Foram realizados diversos tratamentos térmicos entre 900 e 1000°C que tinham a finalidade de promover uma maior sinterização do material vítreo, além de propiciar a cristalização do material, como será discutido no item difração de raios x. Embora esses tratamentos tenham beneficiado a formação de fases cristalinas, a porosidade destes materiais aumentou de aproximadamente 0,2 para até 5%.

#### 4.1.1.2 - Influência do tempo de tratamento térmico nas amostras de LZSA puro:

Na tabela 7 são mostrados os resultados de densidade e porosidade das amostras de composição L sinterizados no ciclo de temperatura 650 – 850°C em três condições de tempo diferentes.

**Tabela 7.** Densidade e porosidade das amostras de composição L3 em diversas variações de tempo de tratamento térmico.

LZSA (650-850°)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade (%)
L3 (0,5 - 0,5h)	2,56 ± 0,01	0,61 ± 0,02
L3 (0,5 - 2h)	2,45 ± 0,09	1,36 ± 0,04
L3 (0,5 - 5h)	2,40 ± 0,04	1,87 ± 0,02

Como pode se observar, com o aumento do tempo de duração do tratamento térmico utilizado houve um pequeno aumento da porosidade aparente do material e uma diminuição da densidade, possivelmente, tendem a promover uma maior quantidade de vazios no interior do material. Este comportamento de aumento da porosidade pode ser melhor ilustrado na figura 16.

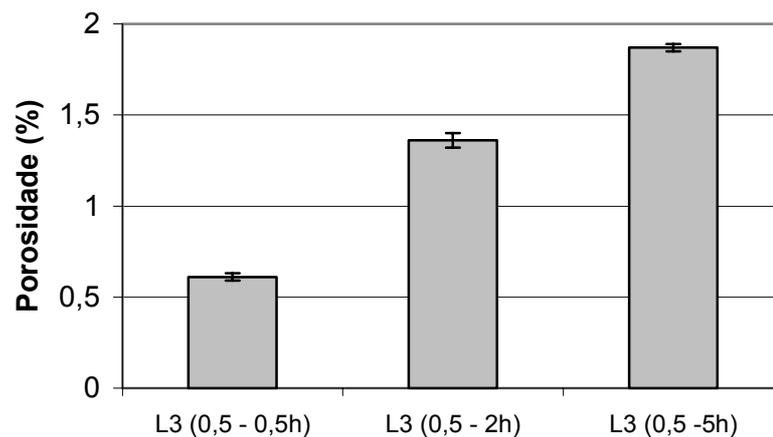


Figura 16. Comportamento da porosidade com o tempo de tratamento térmico.

Durante o processo de sinterização de materiais vitrocerâmicos ocorrem diferenças na etapa de cristalização das fases presentes no material, podendo acarretar em um aumento na porosidade, o que explicaria o comportamento observado na figura 16. Entretanto, embora tenha havido este aumento na porosidade, houve um aumento na resistência mecânica dos mesmos como será mostrado mais adiante. Isto leva a concluir que o aumento na porosidade nem sempre é um fator determinante para avaliar a eficácia do tratamento térmico utilizado e as propriedades finais do material, pois maiores tempos de tratamento

favorecem uma maior formação de fases cristalinas e estas contribuem para o aumento da resistência mecânica.

#### 4.1.1.3 - Influência da temperatura de tratamento térmico e da adição de $\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{ZrO}_2$ :

Na tabela 8 são mostrados os resultados obtidos para as composições de LZSA puro e contendo 30% em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  e sinterizados em diversas temperaturas.

**Tabela 8.** Densidade e porosidade aparente das amostras de LZSA e contendo 30% em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  sob diversas condições de tratamento térmico.

<b>(650°C)</b>	<b>Densidade (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	<b>Porosidade(%)</b>
L30A1	2,10 ± 0,07	27,05 ± 2,51
L30Z1	2,41 ± 0,04	18,35 ± 2,2
<b>(650-900°C)</b>	<b>Densidade (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	<b>Porosidade (%)</b>
L30A2	2,15 ± 0,03	18,05 ± 4,4
L30Z2	2,85 ± 0,03	8,8 ± 2,1
<b>(900°C)</b>	<b>Densidade (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	<b>Porosidade(%)</b>
L30A3	1,84 ± 0,01	32,43 ± 0,4
L30Z3	2,64 ± 0,08	14,12 ± 2,5
<b>(650 – 950°C)</b>	<b>Densidade (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	<b>Porosidade(%)</b>
L30A4	1,8 ± 0,05	32,16 ± 1,94
L30Z4	2,91 ± 0,12	7,14 ± 0,89

Na tabela apresentada, percebe-se que nas amostras contendo 30% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , na medida em que se aumenta a temperatura de sinterização da condição de 650°C para 650 – 900°C, a porosidade se reduz de 27,05% para 18,05%. Entretanto, quando a amostra é aquecida diretamente à 900°C ou submetida ao ciclo de temperatura 650 – 950°C, a porosidade volta a aumentar. Este comportamento da porosidade também está ilustrado na figura 17.

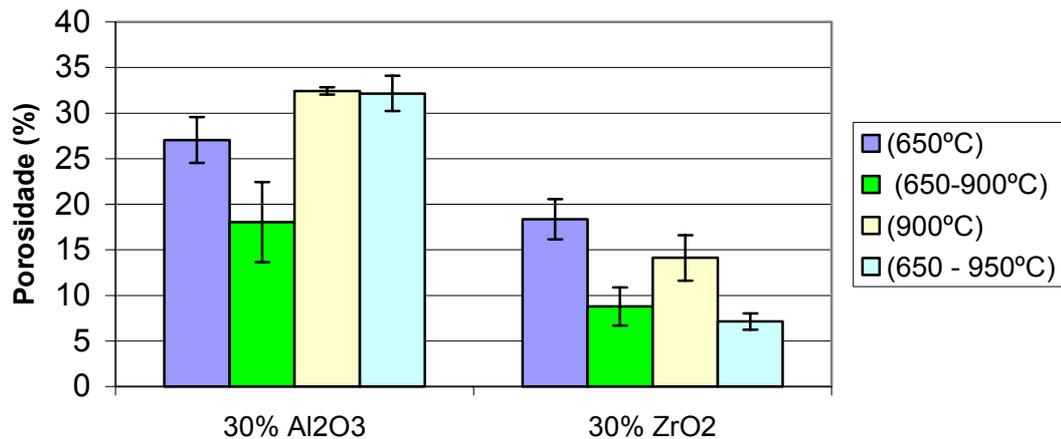


Figura 17. Comportamento da porosidade com o tratamento térmico realizado.

Nas amostras com 30% de ZrO<sub>2</sub> observa-se o mesmo comportamento, porém no último ciclo utilizado (650 – 950°C) a porosidade apresentou seu menor valor (7,14%). Na tabela 8, assim como na figura 17, podemos também observar que com a adição de 30% de alumina ao sistema vitrocerâmico há uma menor densificação do material, o que pode estar ligado a aparição de uma fase alumina residual, o que poderá ser comprovada nas análises de difração de raios x. Esta segunda fase de alumina residual pode estar agindo como uma barreira para a densificação do material. Com relação ao percentual de 30% de zircônia adicionado ao sistema, este mostrou-se mais eficaz, pois o elemento zircônia age como formador de rede e promove assim uma melhor densificação (Oliveira 1997).

#### 4.1.1.4 - Influência do teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>:

Na tabela 9 são mostrados os resultados obtidos para as composições nos quais foram utilizadas partículas de reforço de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> de 10 a 30% em massa e sinterizados na condição (650 – 1000°C).

**Tabela 9.** Densidade e porosidade aparente das amostras com 10 a 30% em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  sinterizados em 650-1000°C.

Composição (650 - 1000°C)	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	Porosidade (%)
L10A	$2,45 \pm 0,02$	$1,60 \pm 0,76$
L20A	$1,97 \pm 0,02$	$17,83 \pm 1,45$
L30A5	$1,81 \pm 0,01$	$33,84 \pm 1,22$
L10Z	$2,37 \pm 0,01$	$3,87 \pm 0,61$
L20Z	$2,60 \pm 0,03$	$2,83 \pm 0,63$
L30Z5	$2,91 \pm 0,02$	$4,75 \pm 1,22$

A partir dos valores apresentados na tabela 9, percebe-se que, com o aumento da quantidade das partículas de reforço nas composições, observa-se uma tendência no aumento da porosidade em virtude da menor sinterabilidade das partículas de reforço na temperatura utilizada. Neste caso, para que se atingisse uma maior densificação do material fazia-se necessário uma boa molhabilidade da matriz vitrocerâmica com as partículas de reforço.

Como mencionado anteriormente o aumento da quantidade de alumina restringe a densificação da vitrocerâmica, pois a mesma pode, quando em excesso, constituir-se em uma segunda fase que age como barreira ao processo de sinterização.

É conveniente destacar que, nestas condições de temperaturas, as amostras contendo 10% em massa de partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (**L10A**) e 20% em massa de  $\text{ZrO}_2$  (**L20Z**), respectivamente, apresentaram uma menor porosidade em relação ao LZSA puro (**L7**). Portanto, estes resultados contribuíram para uma melhora nas propriedades do material, como microdureza e resistência mecânica como será visto mais adiante. A figura 18 está ilustrando o comportamento da variação da porosidade em função da quantidade de partículas de reforço adicionadas à matriz vitrocerâmica.

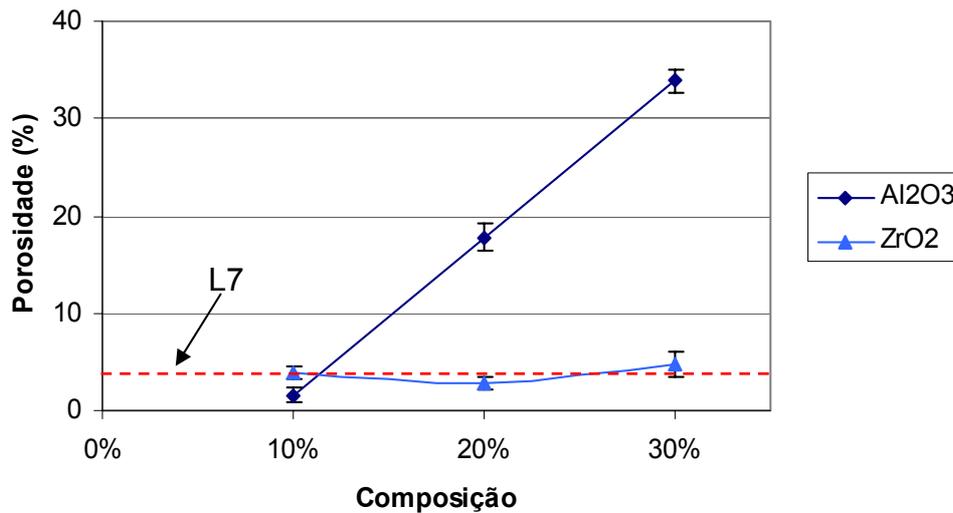


Figura 18. Variação da porosidade em função da adição de partículas de reforço para as amostras sinterizadas na condição de temperatura 650-1000°C (linha tracejada LZSA puro - composição L7).

Na figura 18 podemos observar mais claramente o comportamento crescente da porosidade com o aumento da quantidade de alumina adicionada ao LZSA enquanto que nas amostras com zircônia a porosidade apresentou uma menor variação para as diferentes concentrações deste reforço utilizadas, estando seus valores próximos ao da porosidade do sistema LZSA puro processados nas mesmas condições (linha tracejada na figura). Para as composições contendo alumina apenas a que contém 10% obteve valores de porosidade abaixo do LZSA puro, o que comprova que nesta composição a alumina adicionada deve estar sendo consumida para formação do espodumênio- $\beta$ , não constituindo numa segunda fase que age impedindo uma maior densificação deste material, enquanto as outras composições que apresentam 20 e 30% de alumina apresentaram valores bem superiores de porosidade.

## 4.2 - Caracterização térmica

### 4.2.1 - Dilatometria

Os gráficos obtidos a partir da análise dilatométrica das composições L, L30A e L30Z estão mostrados na figura 19.

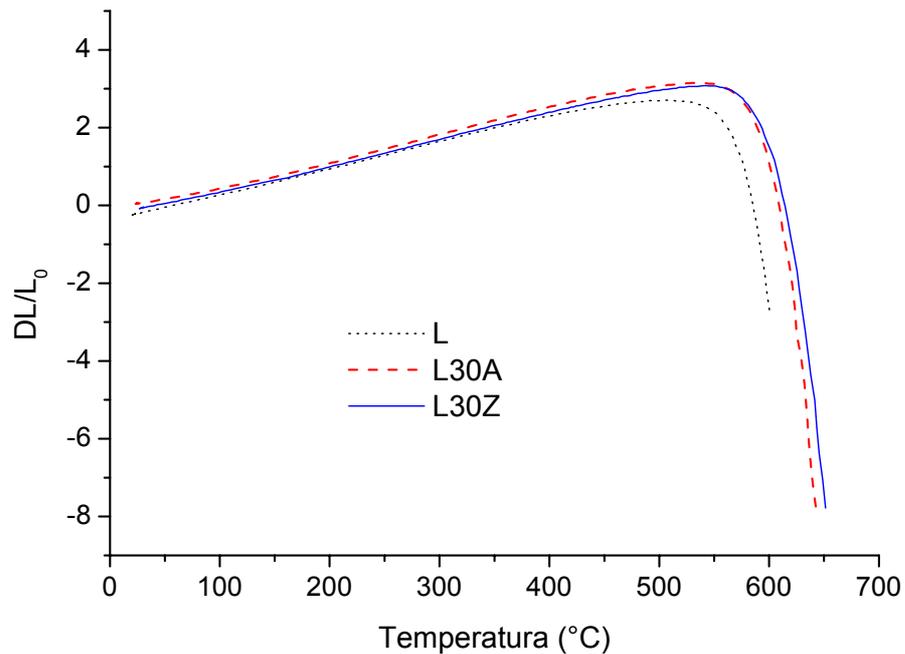


Figura 19. Análise dilatométrica das composições L, L30A e L30Z.

Na etapa de tratamento térmico de um material vitrocerâmico, o processo de sinterização antecede o fenômeno da cristalização (Oliveira *et al*, 1998b). Portanto, é desejável que a sinterização seja completada ou ao menos evolua consideravelmente antes que se inicie este fenômeno. A partir das curvas mostradas na figura 19, observa-se que na composição **L** (LZSA puro), o processo de densificação se inicia por volta de  $540^{\circ}C$ .

Para as composições **L30A** (70% LZSA + 30%  $Al_2O_3$ ) e **L30Z** (70% LZSA + 30%  $ZrO_2$ ), as temperaturas de sinterização se iniciam por volta de  $550$  e  $560^{\circ}C$  e esta é interrompida por volta de  $640$  e  $650^{\circ}C$  respectivamente. Este comportamento mostra que a adição de  $Al_2O_3$  e  $ZrO_2$  ao sistema vitrocerâmico promoveu um ligeiro aumento na temperatura da sinterização das composições devido a refratariedade das partículas de reforço. De acordo com a literatura, esta adição tende a provocar um aumento na  $T_g$  e conseqüentemente um estreitamento da faixa entre esta e a  $T_c$ , o que implica em uma faixa mais estreita de temperatura para que ocorra o processo de sinterização, antes que o processo de cristalização o interrompa (Strnad, 1986). Resultados similares foram obtidos na literatura para o sistema LZSA (Montedo, 2005; Oliveira e Manfredini, 1998).

#### 4.2.2 - Análise térmica

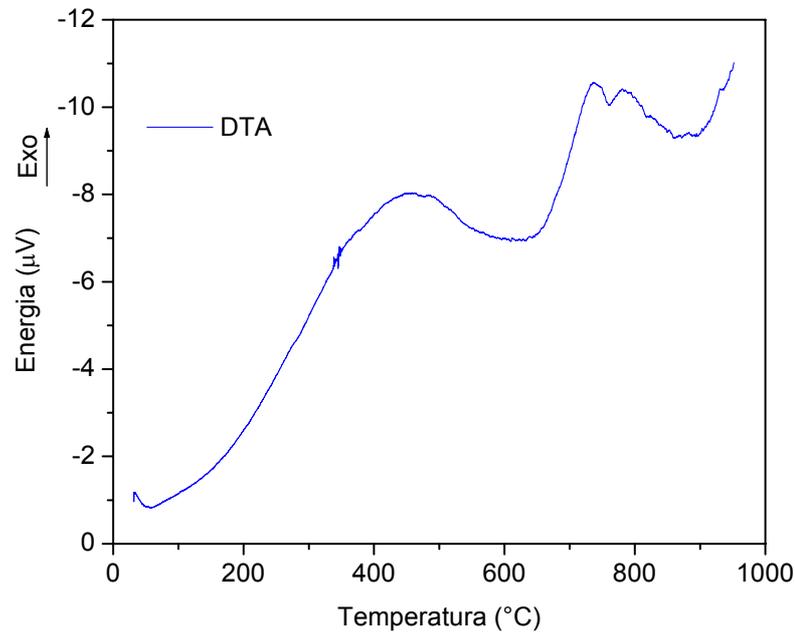


Figura 20. Análise térmica diferencial da composição L.

Rabinovich, 1982, sugeriu que para se obter materiais vitrocerâmicos densos por sinterização de pós é necessário que os sistemas vítreos devam possuir uma tendência à cristalização superficial de leve a moderada. Logo, sistemas vitrocerâmicos possuem uma tendência natural à cristalização do tipo superficial. Se estes sistemas apresentam partículas com diâmetro médio de 5 µm, estes irão apresentar pelo menos um pico de cristalização, pois suas partículas possuem uma elevada área superficial específica e como o processo de cristalização ocorre superficialmente nas partículas, o que produzirá fases cristalinas suficientes para serem detectadas por ATD.

Na figura 20 pode-se observar uma inflexão endotérmica por volta de 600°C, que está relacionada com a transição vítrea. Por volta de 750°C observa-se um pico máximo exotérmico que está relacionado com a cristalização do sistema vitrocerâmico (Souza *et al*, 2005). Com o aumento da temperatura, observa-se ainda uma inflexão endotérmica por volta de 900°C. Segundo a literatura, este pico pode estar relacionado à temperatura líquidus (Oliveira *et al*, 1998a).

### 4.3 - Caracterização estrutural e microestrutural

#### 4.3.1 - Difratomia de raios x.

Os difratogramas de raios x das amostras em diferentes composições e condições de tratamento térmico analisados estão mostrados nas figuras 21 à 24.

##### 4.3.1.1 - Influência da temperatura de tratamento térmico nas amostras de LZSA puro:

Na figura abaixo são mostrados os difratogramas de raios x dos diversos ciclos de tratamento térmico no qual o sistema vitrocerâmico LZSA foi submetido (L2, L4 e L7) e comparados com a amostra à verde (LZSA). Estes ciclos estão mostrados na tabela 5 do capítulo 3.

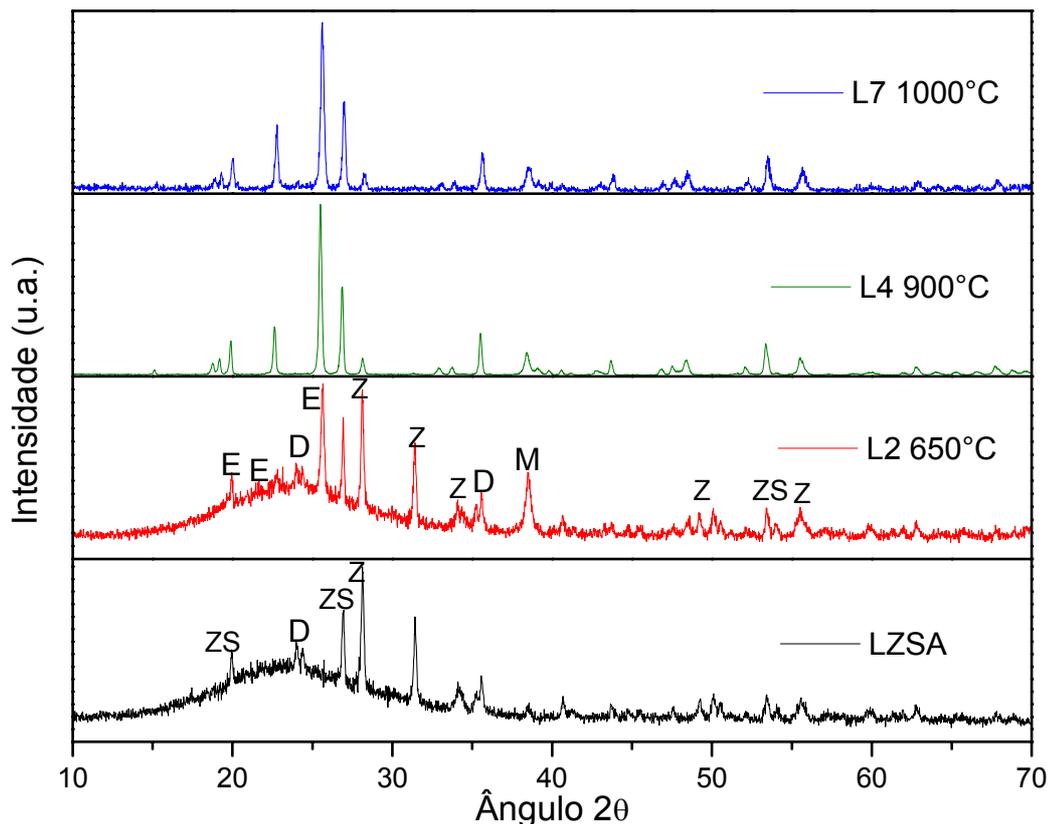


Figura 21. Difrátograma de raios-x das amostras LZSA sem tratamento térmico e nas condições L2, L4 e L7: (E) espodumênio- $\beta$ , (Z)  $ZrO_2$  monoclinica, (ZS)  $ZrSiO_4$ , (D)  $Li_2Si_2O_5$ , (M)  $Li_2SiO_3$ .

A figura 21 mostra que o LZSA sem tratamento térmico e a composição L2 apresentam características amorfas. Com o aumento da temperatura de 650°C para 900 e 1000°C proporciona uma melhor cristalização do material, com maior definição dos picos cristalinos. Fases cristalinas como, dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), e o metasilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) estão presentes desde a composição sem tratamento térmico até as já cristalizadas, já a fase espodumênio- $\beta$  só aparece a temperaturas na ordem 650°C. Na composição L4 mostrada no difratograma acima todo o material já está cristalizado, e que toda a fase amorfa presente nas composições L2 e LZSA sem tratamento foi consumida para formação de fases cristalinas.

Observa-se que com aumento da temperatura de tratamento térmico a intensidade relativa dos picos de espodumênio- $\beta$  aumenta em relação aos demais picos, evidenciando a predominância da cristalização desta fase com aumento da temperatura, estando este comportamento em concordância com estudos de Montendo 2005 que mostraram que esta fase é mais estável a partir de temperaturas na ordem de 900°C.

#### **4.3.1.2 - Influência do tempo de tratamento térmico nas amostras de LZSA puro:**

Na figura 22 a seguir, estão mostrados os difratogramas de raios x das amostras de LZSA puro sinterizadas na condição 650 – 850°C com tempo de isoterma na temperatura máxima variando de 0,5 até 5 horas.

Com base na análise dos difratogramas, foi avaliada a cristalização das amostras nas três condições e pode-se observar que o tempo de permanência não influenciou significativamente a variação dos percentuais das fases presentes. Tal comportamento indica que a cinética de cristalização é mais dependente da temperatura do que o tempo de permanência no tratamento térmico, fato este decorrente da elevada capacidade de cristalização deste sistema devido à elevada área superficial específica do pó utilizado.

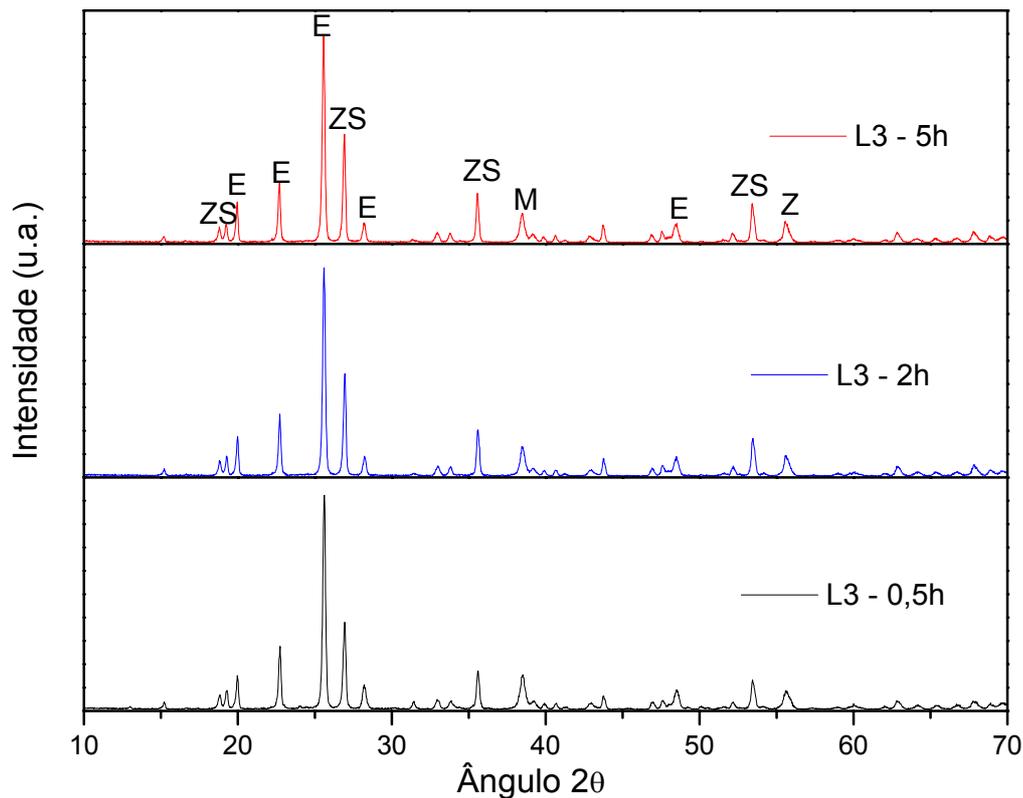


Figura 22. Difratoograma de raios x das amostras de composição L3 sinterizadas à 650 – 850°C em diferentes tempos de isoterma na maior temperatura: (E) espodumênio-β, (Z) ZrO<sub>2</sub> monoclinica, (ZS) ZrSiO<sub>4</sub>, (M) Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

#### 4.3.1.3 – Influência da temperatura de tratamento térmico e da adição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>:

Os difratogramas mostrados nas figuras 23 e 24 correspondem às amostras de LZSA pura e adicionada com 30% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> sinterizadas nos ciclos de 650 – 900°C e 650 – 1000°C respectivamente.

A análise da figura 23 permite inferir que, o sistema vitrocerâmico puro submetido a este ciclo de temperatura apresentou fases cristalinas identificadas como espodumênio-β, metassilicato de lítio (Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) e dissilicato de lítio (Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Com a adição de 30% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ao sistema, observa-se uma redução significativa das fases de metassilicato e dissilicato de lítio e uma predominância maior das fases espodumênio - β e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De acordo com trabalho realizado por Montedo, 2005, observou-se nas difrações de raios x que a adição de percentuais de até 10% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em um vitrocerâmico do sistema LZSA, a fase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não apresenta nenhum

pico de difração, pois possivelmente teria reagido com o  $\text{SiO}_2$ , provocado o consumo do mesmo, para a formação de espodumênio- $\beta$ .

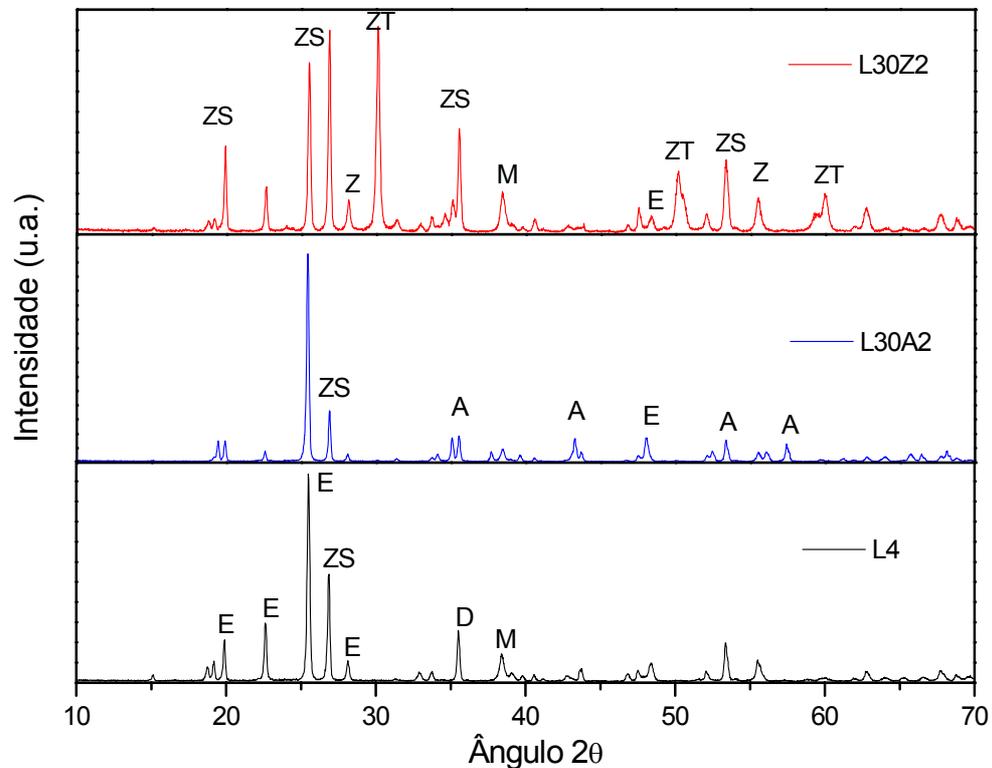


Figura 23. Difratograma de raios x das amostras de LZSA puro e contendo 30% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ , sinterizadas no ciclo de temperaturas 650 – 900°C. (ZS)  $\text{ZrSiO}_4$ ; (A)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (M)  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ; (D)  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ; (E) espodumênio- $\beta$ ; (Z)  $\text{ZrO}_2$  monoclinica; (ZT)  $\text{ZrO}_2$  tetragonal.

Isto comprova que parte da alumina é consumida para formação do espodumênio- $\beta$  (Montedo 2005) e o restante aparece como uma segunda que impede a densificação do material, promovendo assim um aumento significativo na porosidade.

No difratograma da composição **L30Z2**, se observa a presença de picos referentes a  $\text{ZrO}_2$  tetragonal e monoclinica bem como, uma maior ocorrência dos picos referentes a fase  $\text{ZrSiO}_4$  e uma diminuição da intensidade relativa dos picos referentes a fase espodumênio- $\beta$ . Este aumento da fase  $\text{ZrSiO}_4$  contribui para a diminuição da porosidade deste material, observada anteriormente na tabela 8.

Com relação ao gráfico da figura 24, pode se observar que, com o aumento de 100°C na temperatura final do ciclo de tratamento térmico, houve apenas um pequeno aumento na intensidade dos picos relativos às fases presentes, devido a maior cristalização destas fases em comparação com a figura 23.

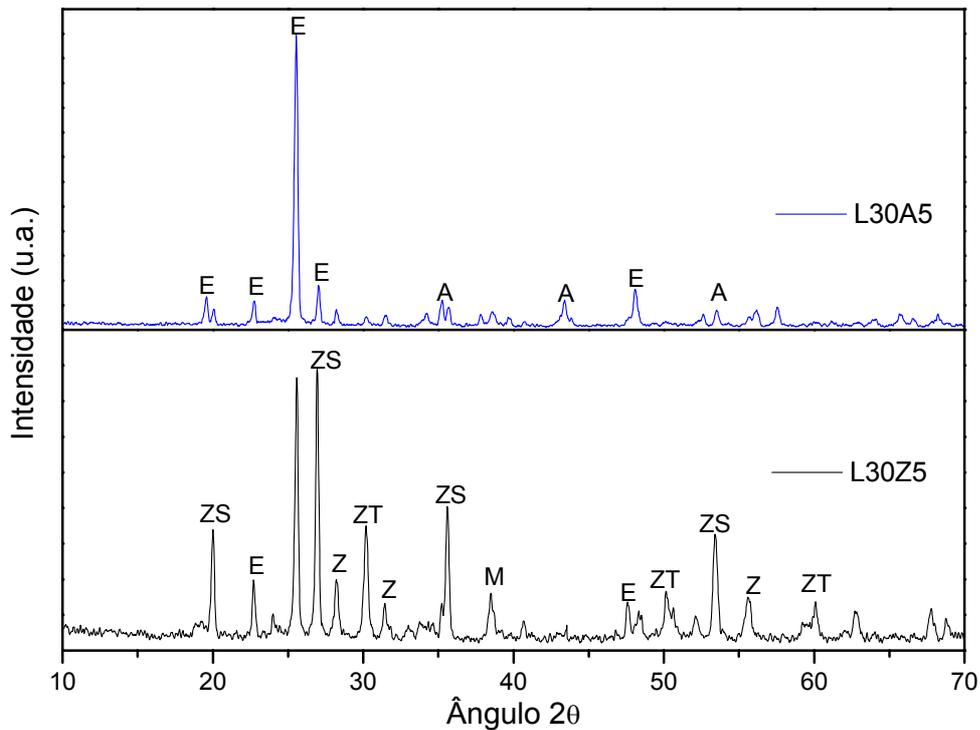


Figura 24. Difratograma de raios x das amostras de LZSA contendo 30% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ , sinterizadas no ciclo de temperaturas 650 – 1000°C. (E) espodumênio- $\beta$ , (ZT) Zircônia Tetragonal, (A) Alumina, (ZS) Silicato de Zircônia, (ZM) Zircônia monoclinica.

#### 4.3.2 - Microscopia eletrônica de varredura

##### 4.3.2.1 - Microscopia eletrônica da superfície polida das amostras de LZSA:

Na figura 25 a seguir estão mostradas as micrografias da superfície polida das amostras de LZSA puro em 3 diferentes condições de sinterização e atacadas com HF.

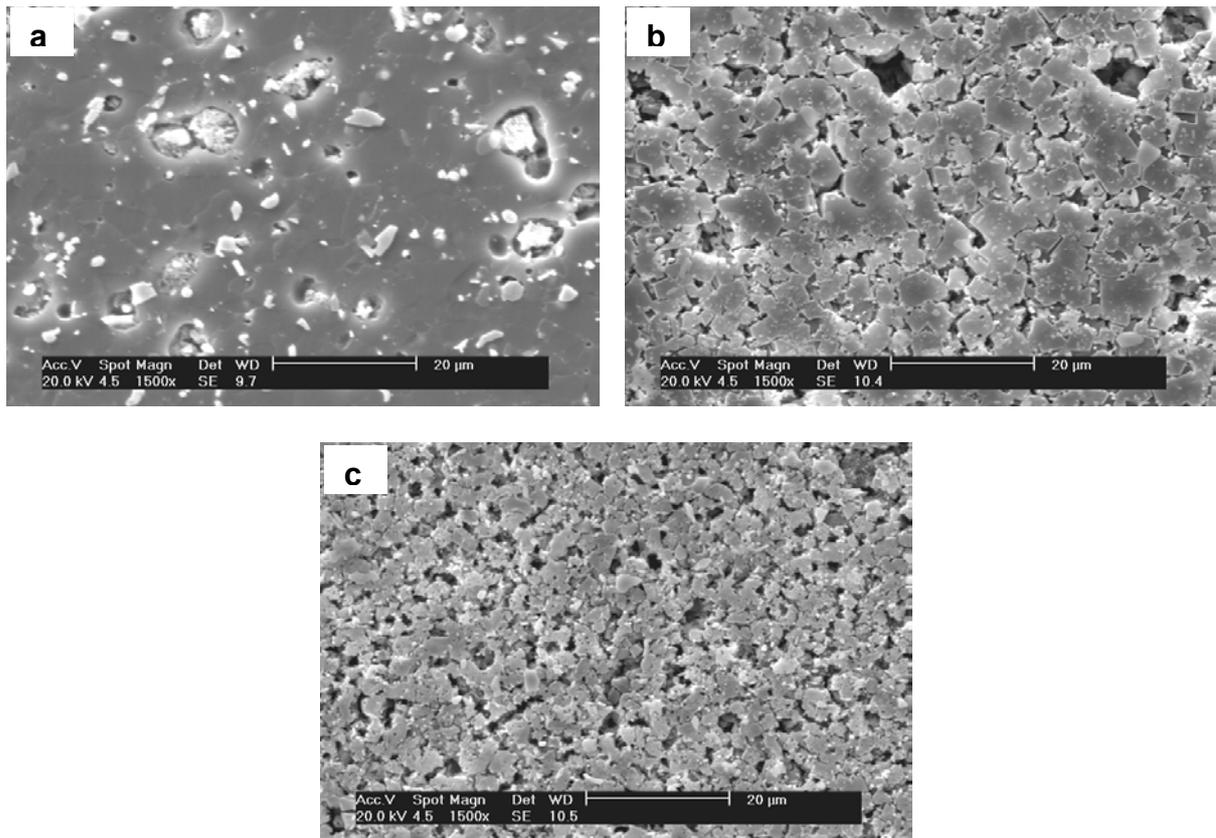


Figura 25. MEV da superfície polida das amostras (a) L2(650°C), (b) L4 (650-900°C), (c) L7 (650-1000°C).

A micrografia (a) apresenta uma característica amorfa típica de materiais vítreos, em concordância com as análises de difração de raios x, apresentando também uma pequena quantidade de poros em relação às demais micrografias (b) e (c). À medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico (micrografias (b) e (c)) as amostras passam a apresentar uma microestrutura cristalina, ocorrendo também um aumento da porosidade.

Estas micrografias apresentam duas regiões bem distintas, uma de cor mais escura e outra mais clara. Na micrografia (a) podemos observar alguns pontos de cor mais clara que está relacionado à presença de fases ricas em zircônio. A região escura está relacionada com a fase vítrea do material. Estas afirmações serão comprovadas na análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) destas regiões como mostrado na figura 26. Também se observa que, embora a micrografia (c) apresente porosidade maior do que às demais, o tamanho dos poros são menores e mais distribuídos. Isto pode ter contribuído para uma sensível redução da resistência mecânica que será comentado mais adiante.

Espectroscopia por energia dispersiva (EDS):

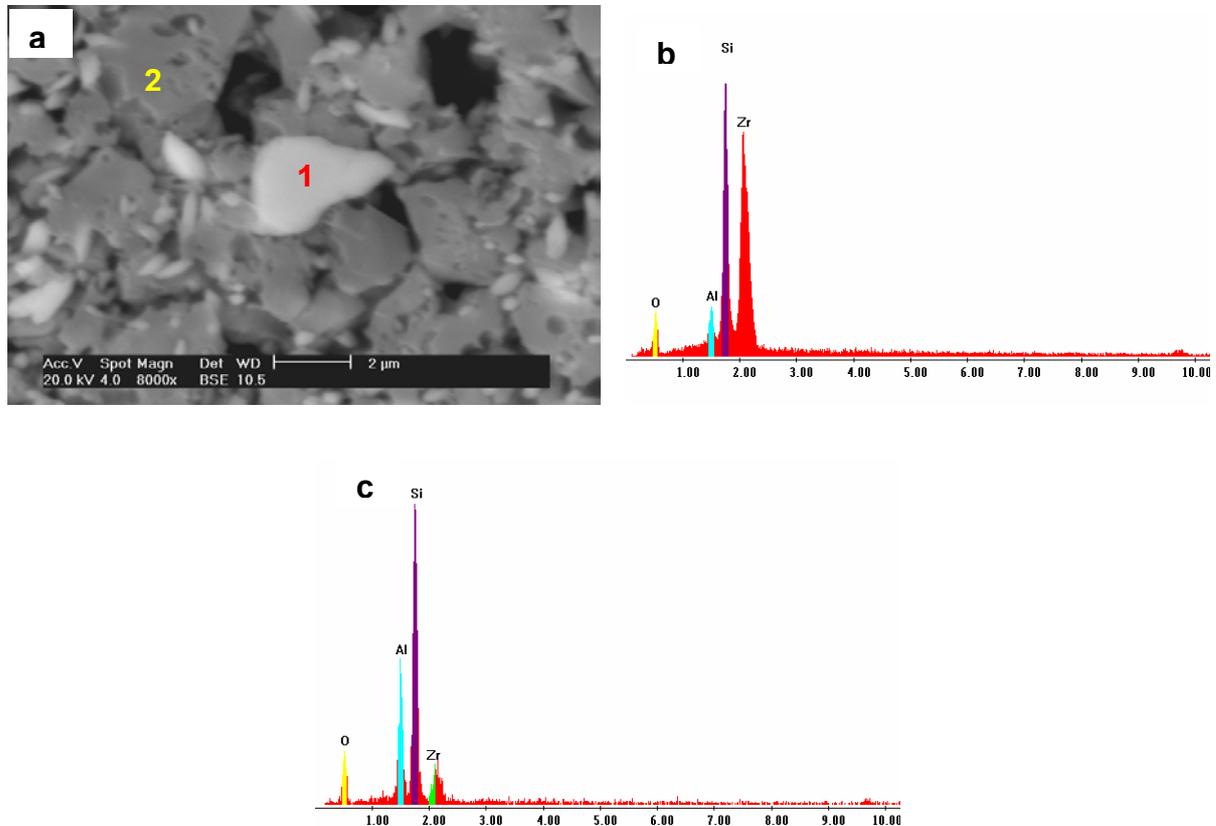


Figura 26. (a) MEV (BSE) da amostra L7 (650-1000°C) com aumento de 8000X. (b) análise por EDS do ponto 1. (c) análise por EDS do ponto 2.

Na figura 26 está mostrado a micrografia obtida por BSE e a análise dos pontos 1 e 2 respectivamente. No ponto 1, caracterizado por apresentar uma cor mais clara, a análise mostrou um aumento significativo no pico de Zircônio, que está relacionado com as fases ricas em Zircônio da composição do material. No ponto 2, há um decaimento deste pico de Zr e um aumento no pico de silício e alumínio, provavelmente relacionados às fases de aluminossilicato. O elemento lítio, devido ao seu baixo número atômico, não pôde ser detectado por esta análise.

#### 4.3.2.2 - Microscopia da superfície polida das amostras de LZSA com 10% de $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

Na figura 27 está mostrado a micrografia por microscopia eletrônica de varredura da amostra polida L10A atacada com HF 2% por 25 segundos. Nela

podemos observar duas fases bem distintas, uma região mais escura composta provavelmente por fase vítrea residual e algumas fases cristalinas e uma mais clara formada por outras fases cristalizadas, sendo estas mais especificadas nas discussões em conjunto com as análises por EDS.

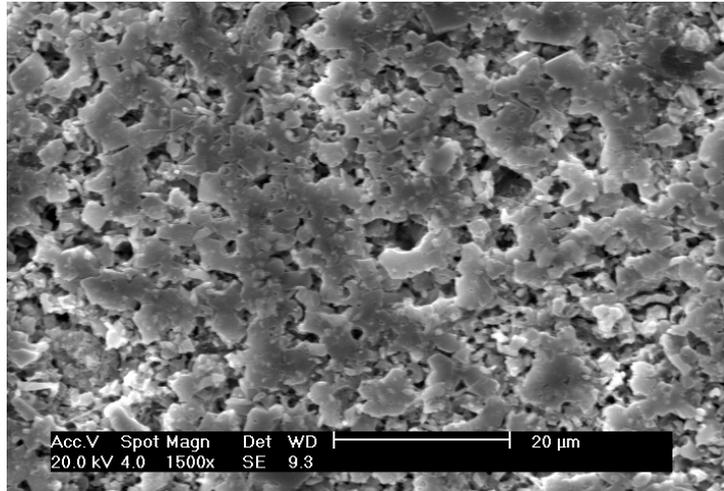


Figura 27. MEV da superfície polida da amostra L10A

Podemos observar uma microestrutura tipicamente cristalina e uniforme demonstrando que a alumina adicionada promoveu uma melhora na densificação pela formação da espodumênio- $\beta$  como observado pelos estudos de Montedo 2005.

Espectroscopia por energia dispersiva (EDS):

Na figura 28 é mostrada a micrografia obtida por BSE da amostra L10A com aumento de 8000X em conjunto com as análises por EDS dos pontos 1 e 2.

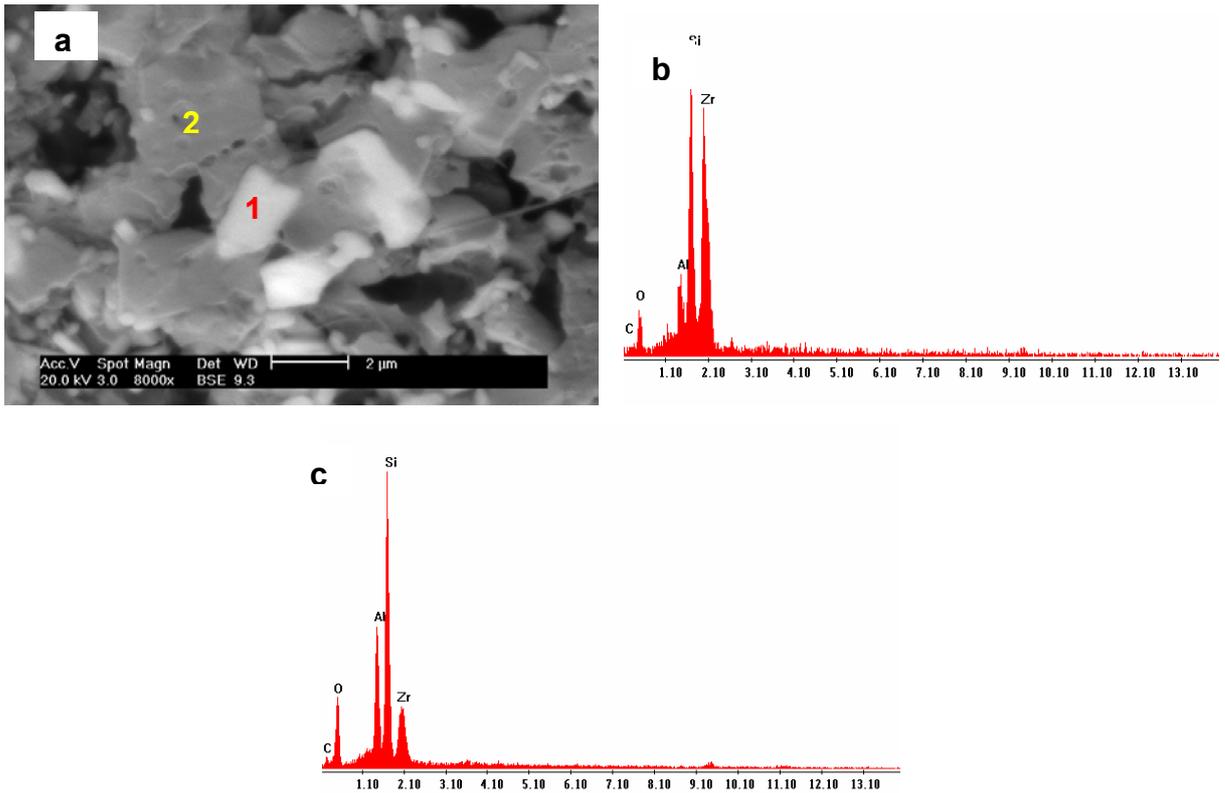


Figura 28. (a) MEV (BSE) da amostra L10A com aumento de 8000X. (b) análise por EDS do ponto 1. (c) análise por EDS do ponto 2.

Na figura acima pode-se observar que a região mais escura está relacionada com a matriz vitrocerâmica, formada por fases de aluminossilicatos, pois a microanálise química (EDS), ilustrado na figura 28 (c), apresentou os elementos constituintes destes materiais em maior quantidade. Em comparação ao LZSA puro, observa-se um aumento relativo do pico de alumínio em relação ao do silício, evidenciando que a quantidade de alumina adicionada ao LZSA foi consumida para a formação da fase cristalina espodumênio- $\beta$ , como também observado por Montedo 2005. Na região mais clara, a análise por EDS mostra um aumento significativo do pico referente ao elemento zircônio, mostrando que estas fases são relacionadas às fases cristalinas ricas deste elemento, como, por exemplo, o silicato de zircônio ( $ZrSiO_4$ ). Este comportamento é semelhante aos resultados de EDS da amostra sem adição de reforço.

#### 4.3.2.3 - Microscopia da superfície polida das amostras de LZSA com 10 à 30% de $ZrO_2$ :

A figura 29 apresenta as micrografias da superfície polida das amostras de LZSA adicionadas com 10 a 30% de  $ZrO_2$ , sinterizadas à 650-1000°C e atacadas com HF à 2%.

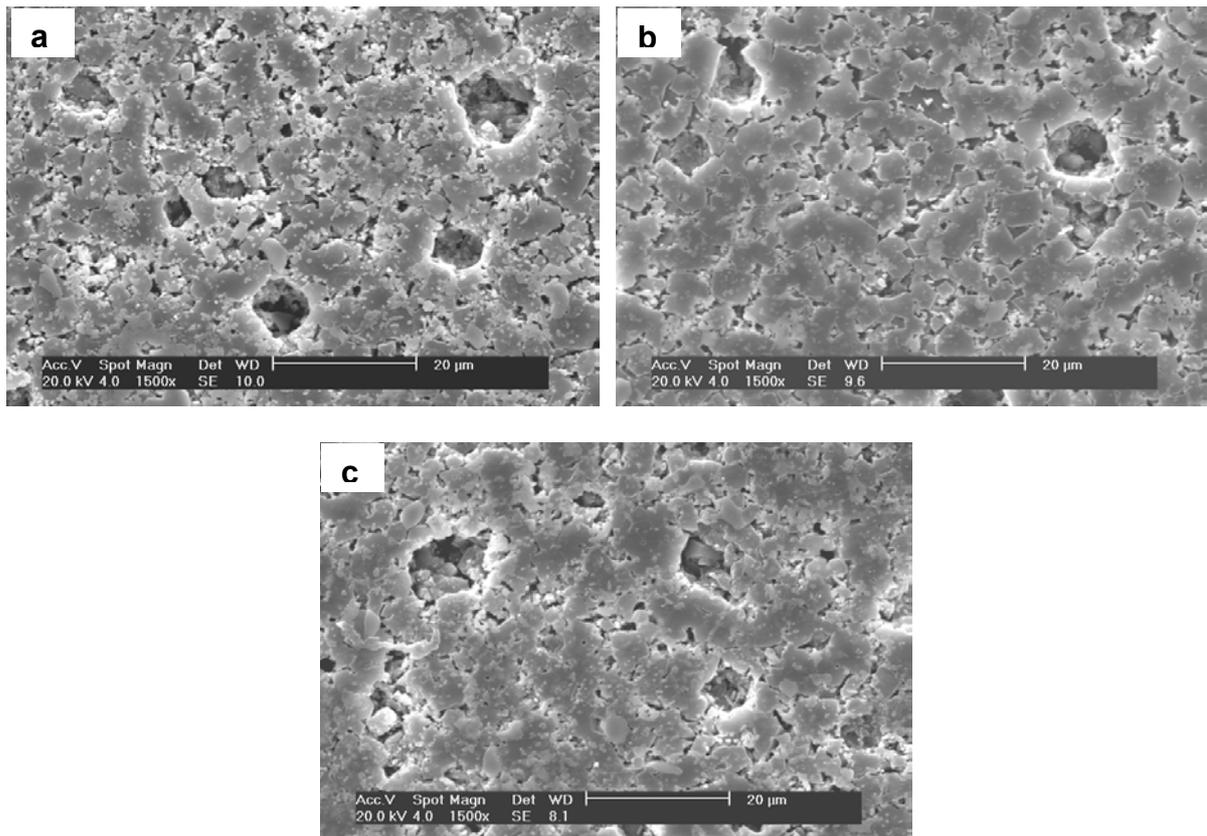


Figura 29. MEV da superfície polida, (a) L10Z, (b) L20Z, (c) L30Z5 (sinterizadas à 650-1000°C).

Nas micrografias apresentadas acima pode-se observar a existência de duas regiões bem distintas, uma mais clara e outra escuras, onde a região clara corresponde ao reforço de partículas de  $ZrO_2$  bem como, das fases ricas em Zircônio. As regiões de cor escura correspondem às fases vítreas residuais e fases cristalinas mais ricas em silício e alumínio. Outra observação relevante a ser feita é que estas micrografias, se comparadas com as micrografias correspondentes ao LZSA puro nas mesmas condições de sinterização, apresentam uma porosidade menor, fato comprovado nos resultados de porosidade. Isto mostra que a adição da partícula de reforço de  $ZrO_2$  contribuiu para a redução da porosidade nestas

condições, visto que o  $ZrO_2$  é um elemento formador de rede, que contribui para a redução desta.

Espectroscopia por energia dispersiva (EDS):

Na figura 30 é mostrada a micrografia obtida por BSE da amostra L30Z5 (c) com aumento de 8000X e a análise por EDS dos pontos 1 e 2.

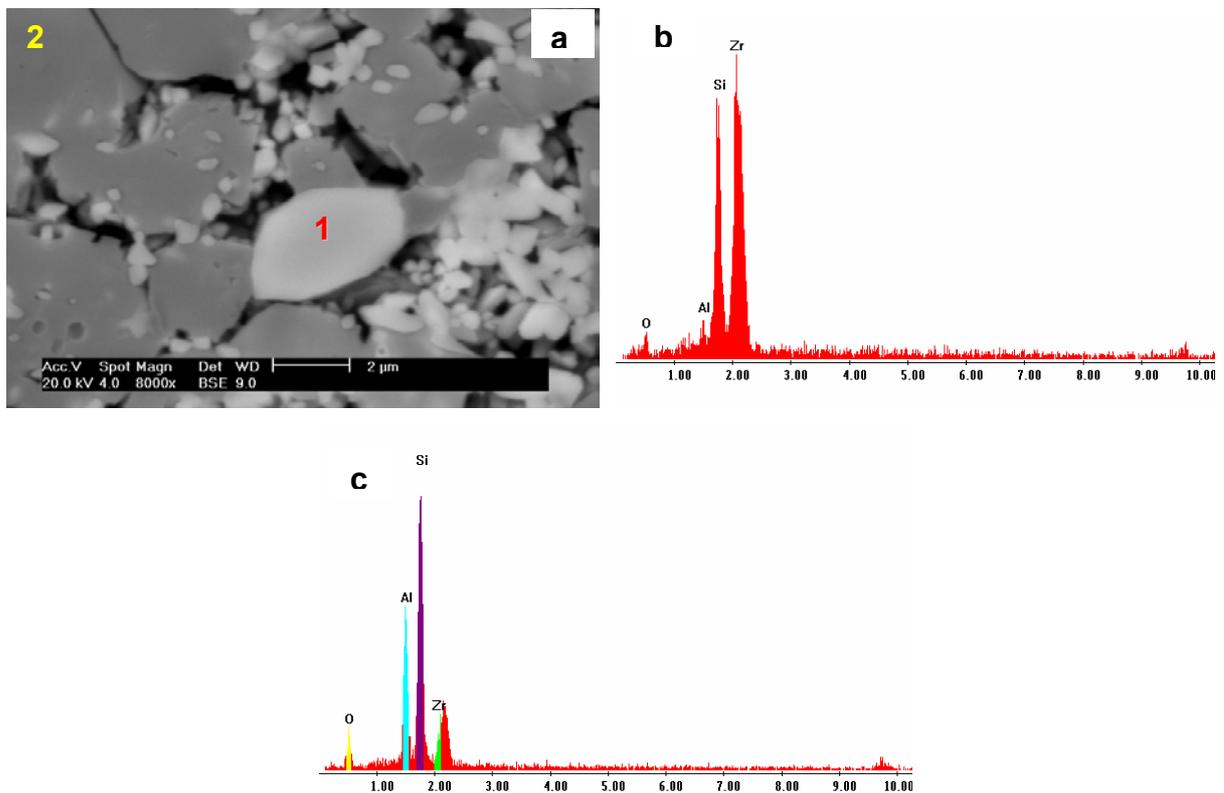


Figura 30. (a) MEV (BSE) da amostra L30Z5 com aumento de 8000X. (b) análise por EDS do ponto 1. (c) análise por EDS do ponto 2.

Na análise por EDS, ficou bastante evidente que a região correspondente ao ponto 1 (figura b), apresenta uma alta intensidade no pico de  $ZrO_2$  que está relacionado com as fases ricas em  $ZrO_2$  e seus silicatos, bem como de partículas de reforço adicionados. Isto pode ser comprovado com os difratogramas de raios x mostrados na figura 23. Entretanto, na figura (c), correspondente ao ponto 2, mostra-se uma redução da intensidade deste pico e um aumento na intensidade do pico de

Alumínio, comprovando mais uma vez a presença das fases de aluminossilicatos do vitrocerâmico.

#### **4.4 - Caracterização mecânica**

##### **4.4.1 - Resistência à flexão**

Os resultados obtidos para as resistências à flexão das amostras estão mostrados nos gráficos mostrados nas figuras 31 à 34:

##### **4.4.1.1 - Influência da temperatura de tratamento térmico nas composições de LZSA puro:**

De acordo com o comportamento da resistência à flexão ilustrado na figura 31 pode-se concluir que a elevação da temperatura de sinterização de 600 para 650°C foi fundamental para melhoria da resistência à flexão e que tratamentos térmicos a temperaturas posteriores de cristalização não alteraram muito esta propriedade. Podemos observar também que na amostra L2 apesar de que esta ainda possua uma região característica da fase vítrea, houve uma melhora significativa em sua resistência, isto pode estar associado a um início de cristalização de várias fases, dentre elas o espodumênio- $\beta$ , como mostrado no difratograma de raios x da figura 21. Podemos destacar também a redução significativa da porosidade desta composição em relação com L1, visto que a porosidade desta passou de 35% para 0,2% na amostra L2, sendo este um fator determinante no resultado final de resistência à flexão.

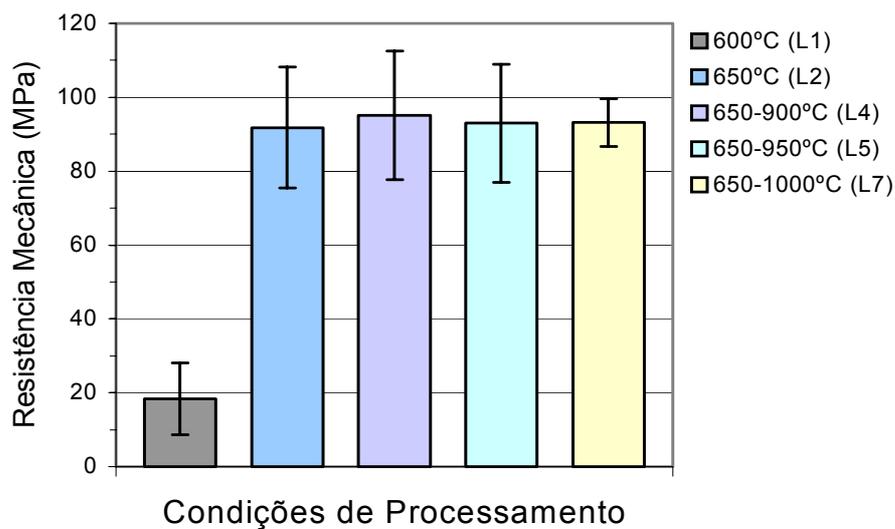


Figura 31. Resistência à flexão das amostras L1, L2, L4 L5 e L7, respectivamente.

#### 4.4.1.2 - Influência do tempo de tratamento térmico nas amostras de LZSA puro:

Na figura 32 a seguir, são mostrados os resultados de resistência à flexão obtidos para as amostras de LZSA puro sinterizadas no ciclo de temperatura 650 – 850°C em intervalos de tempo de 0,5 à 5 horas na maior temperatura.

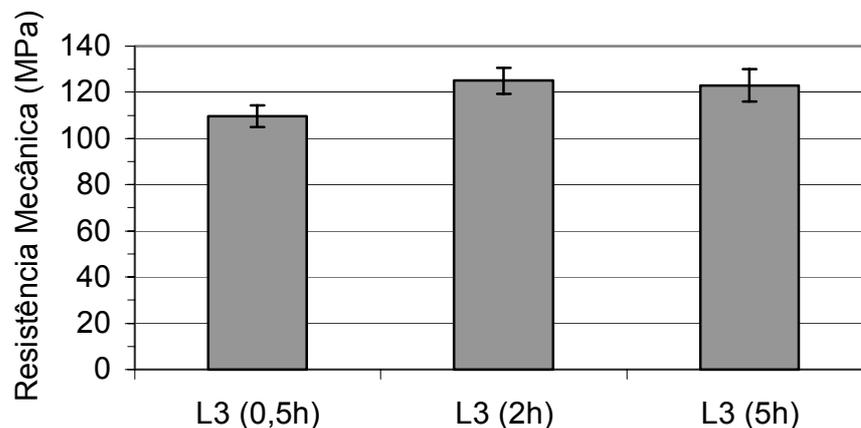


Figura 32. Resistência à flexão das amostras de LZSA puro sinterizadas no ciclo 650 – 850°C em diversos tempos de isoterma.

De acordo com os resultados apresentados na figura 32, observou-se que o aumento no tempo de duração na maior temperatura do tratamento térmico não provocou variações significativas na resistência à flexão do material. Inicialmente

ocorreu um aumento na resistência à flexão de 0,5 para 2 horas, porém, estes valores praticamente se mantiveram para o intervalo de tempo de 5 horas. Isto está relacionado aos difratogramas mostrados na figura 22 onde nestas condições de tratamento térmico, os difratogramas de raios x mostraram que as amostras estão totalmente cristalinas, sem ausência da fase vítrea o que vem a contribuir para um ganho na resistência. Também, pode-se observar que o tempo não é um fator preponderante no processo e sim a temperatura.

É importante destacar que estes valores obtidos foram os melhores dentre as amostras analisadas. Isto leva a supor que o aumento do tempo na temperatura final poderia contribuir para um equilíbrio entre a resistência à flexão e a porosidade, apesar desta última tender a aumentar.

#### **4.4.1.3 - Influência da temperatura de tratamento térmico e da adição de $\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{ZrO}_2$ :**

Na figura 33 a seguir, estão mostrados os valores de resistência à flexão obtidos em diferentes ciclos de tratamento térmico para as amostras de LZSA contendo 30% em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ .

De acordo os valores apresentados, pode se perceber que a adição de 30% em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ao vitrocerâmico não proporcionou um aumento significativo na resistência à flexão nos diferentes ciclos de sinterização utilizados. Pois, com este percentual de adição o material apresentou altos valores de porosidade que influenciaram diretamente neste resultado. Como visto no trabalho de Montedo, 2005, a adição da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  também não promoveu diferenças significativas em diferentes temperaturas de sinterização utilizadas como também, o aumento no percentual desta, provocou uma diminuição na resistência à flexão.

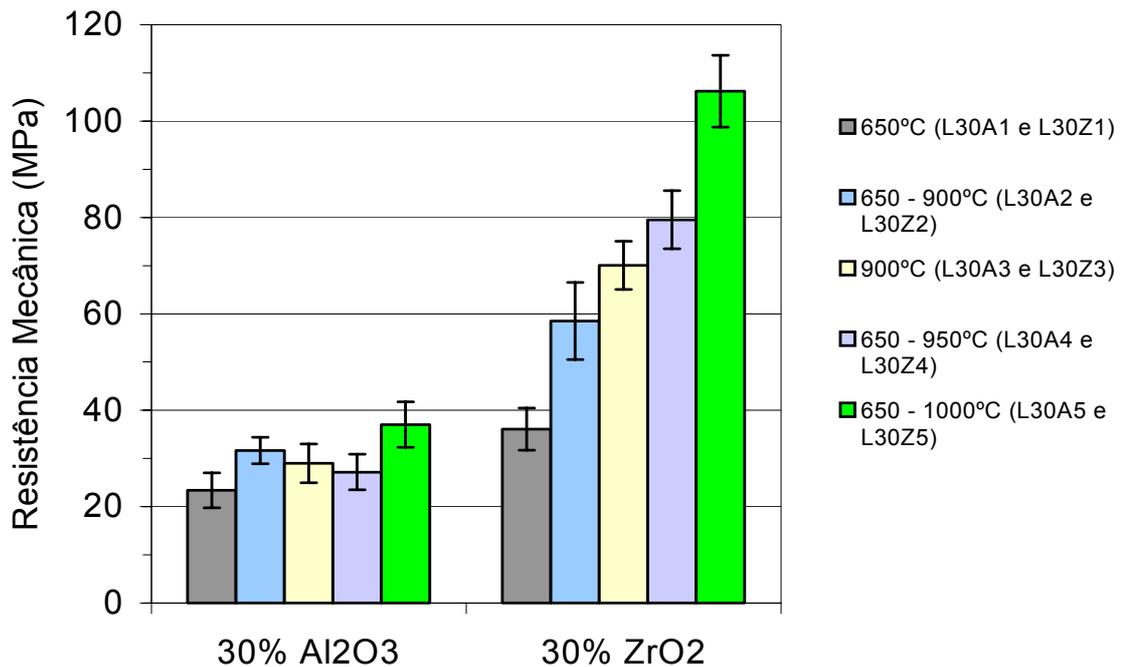


Figura 33. Resistência à flexão das amostras contendo 30% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> em diversos ciclos de tratamento térmico.

Em contrapartida, com o mesmo percentual de ZrO<sub>2</sub> utilizado, observou-se uma melhora crescente nos valores de resistência à flexão de 650°C (amostra L30Z1) até 650 - 1000°C (L30Z5), este fato pode ser explicado devido ao ZrO<sub>2</sub> ser um óxido formador de rede, e a presença deste promove uma melhor densificação do material, melhorando também em sua resistência à flexão.

#### 4.4.1.4 - Influência do teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>:

Na figura 34 a seguir são mostrados os resultados de resistência à flexão das amostras de LZSA contendo percentuais de 10 a 30% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> sinterizadas no ciclo de temperaturas 650 – 1000°C.

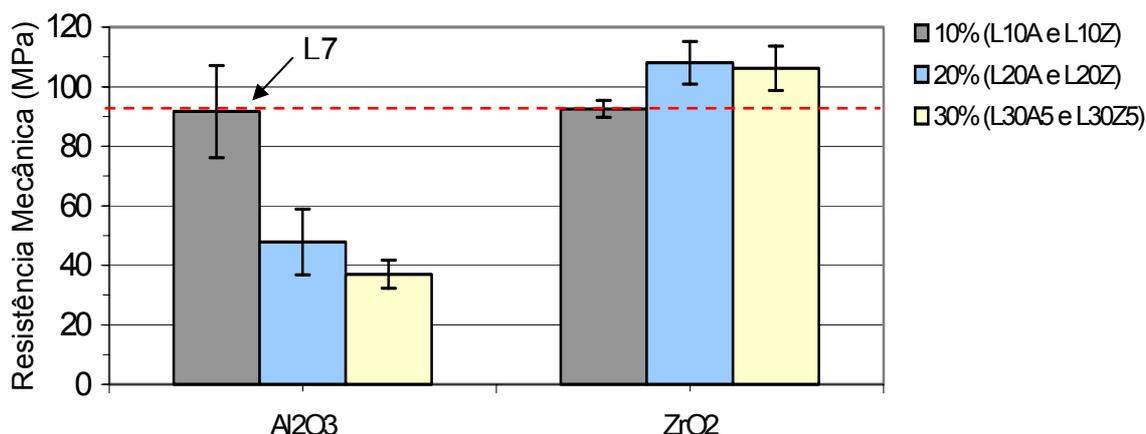


Figura 34. Resistência á flexão das amostras com 10, 20 e 30% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> e sinterizada na condição de temperatura 650-1000°C (linha tracejada LZSA puro - composição L7).

Analisando os resultados obtidos mostrados na figura 34, pode se observar que a adição de Zircônia (ZrO<sub>2</sub>) foi mais eficiente na melhoria da resistência à flexão do que a alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em todas as quantidades utilizadas. Este fato está relacionando novamente aos resultados de porosidade já discutidos. Na quantidade de 10% em massa de alumina adicionada à matriz vitrocerâmica, observou-se que o seu valor de resistência à flexão se aproximou ao da matriz vitrocerâmica pura. Entretanto, com o aumento da quantidade de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, este valor tendeu a diminuir, pois como já mostrado nos difratogramas de raios x um aumento da quantidade de alumina ocasiona a ocorrência da fase alumina e esta, devido a sua refratariedade, prejudica a densificação do material. Este comportamento da resistência segue a tendência da porosidade como mostrado na tabela 9.

No que diz respeito à adição de Zircônia (ZrO<sub>2</sub>), nota-se um aumento no valor de resistência à flexão até o percentual de adição de 20% e uma pequena diminuição deste valor no percentual de 30%. Comparando com os resultados de porosidade mostrados anteriormente (tabela 9 e figura 18), observou-se que a adição de 20% apresentou valores de porosidade inferiores aos das amostras com adição de 30%. Portanto, esta sensível queda na resistência à flexão está relacionada com o aumento da porosidade. É conveniente destacar ainda que, a adição de ZrO<sub>2</sub> promoveu um aumento da resistência à flexão das amostras em

relação às amostras de vitrocerâmico puro em todos os percentuais de adição e sinterizados nas mesmas condições (650-1000°C).

#### 4.4.2 – Microdureza Vickers

Na tabela 10 a seguir estão mostrados os valores de microdureza obtidos para as amostras polidas de nomenclaturas L 2, L4, L7, L10Z, L20Z, L30Z5 e L10A. Estas amostras foram escolhidas por terem apresentado valores de porosidades mais satisfatórios, uma vez que, valores altos de porosidades inviabilizam o processo de polimento necessário para que seja efetuado este ensaio. Por este motivo as amostras contendo a adição de 20% e 30% de alumina não foram ensaiadas.

**Tabela 10.** Microdureza obtida para as amostras L 2, L4, L7, L10Z, L20Z, L30Z5 e L10A.

Amostra	Condições	Carga (g)	Microdureza (GPa)	Desvio Padrão
L2	LZSA (650°C)	100	8,00	0,62
L4	LZSA (650 - 900°C)	100	8,38	0,41
L7	LZSA (650 – 1000°C)	100	8,05	0,61
L10Z	LZSA +10% ZrO <sub>2</sub> (650 – 1000°C)	100	7,06	0,63
L20Z	LZSA + 20% ZrO <sub>2</sub> (650 – 1000°C)	100	8,10	0,66
L30Z5	LZSA + 30% ZrO <sub>2</sub> (650 –1000°C)	100	9,22	0,48
L10A	LZSA + 10% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (650 –1000°C)	100	8,52	0,78

Foi observado que nas amostras de LZSA pura (L2, L4 e L7), a microdureza das amostras variaram em torno de 8,00 e 8,38 GPa. Isto mostra que os valores de microdureza apresentado pela amostra L2 que apresenta um caráter amorfo está muito próximo dos apresentados pelas amostras L4 e L7, que apresentaram um caráter cristalino nos difratogramas de raios x. Estes valores de dureza obtidos para a amostra L2 foram devidos a maior densificação desta amostra durante o processo de sinterização, mesmo a mesma apresentando uma presença de fase vítrea relativamente considerável. Entretanto, na temperatura mais elevada (L7), a maior porosidade apresentada por esta condição fez com que houvesse uma redução em seu valor de microdureza.

Observando as amostras que foram adicionadas partículas de reforço de  $ZrO_2$  (L10Z, L20Z E L30Z5) ao sistema vitrocerâmico, notou-se que a microdureza aumentou com o aumento da quantidade das partículas de reforço. Uma quantidade de partículas de  $ZrO_2$  provavelmente vai acarretar uma maior eficiência do mecanismo de deflexão de trinca, promovendo um aumento da dureza do material.

Na amostra contendo partículas de reforço de  $Al_2O_3$ , observou-se que esta apresentou um valor de microdureza superior às outras condições, com exceção da amostra L30Z5. Isto está relacionado ao baixo valor de porosidade obtido por esta condição aliado a presença das partículas de alta dureza ( $Al_2O_3$ ). Porém, se aumentarmos a quantidade de partículas de reforço de alumina, a porosidade aumenta consideravelmente, como já mostrado anteriormente, e a dureza tenderá a diminuir o seu valor.

# Capítulo 5

---

---

**Conclusões**

## 5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados mostrados neste trabalho algumas conclusões são apresentadas a seguir:

A adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  ao sistema vitrocerâmico promoveu um aumento na temperatura da sinterização das composições devido a refratariedade das partículas de reforço.

As amostras de vitrocerâmica pura apresentaram uma maior predominância de fases cristalinas em função da temperatura utilizada e tiveram pouca influência com o tempo de isoterma.

Os materiais vitrocerâmicos com 30% de alumina apresentaram picos de difração relacionados a esta fase e a diminuição da fase  $\text{ZrSiO}_4$ . A adição de  $\text{ZrO}_2$  promoveu a ocorrência de fases cristalinas como  $\text{ZrSiO}_4$  e as fases polimórficas da zircônia. Ambos promoveram um aumento nas fases espodumênio -  $\beta$ .

A porosidade apresentada pelas amostras de LZSA puro foi significativamente reduzida da temperatura de  $600^\circ\text{C}$  para  $650^\circ\text{C}$  e temperaturas superiores. Acima de  $950^\circ\text{C}$  a porosidade tende a aumentar.

Nas amostras contendo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ , a passagem pela isoterma de  $650^\circ\text{C}$ , em todos os casos, mostrou-se eficiente na redução da porosidade.

Os melhores resultados de resistência à flexão dos materiais com partículas de reforço foram obtidos para o ciclo de temperaturas  $650 - 1000^\circ\text{C}$  com percentuais de 10% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 20% de  $\text{ZrO}_2$ .

Com relação à adição de  $\text{ZrO}_2$ , o aumento no percentual de 10 para 20% tendeu a elevar o valor de resistência à flexão e a porosidade não teve diferenças significativas.

As micrografias mostraram uma microestrutura mais porosa no LZSA na medida em que se aumentou a temperatura final de cristalização.

As micrografias das amostras em que se adicionou o elemento de reforço (alumina e zircônia) apresentaram uma microestrutura de porosidade não uniformemente distribuída, diferentemente ao LZSA puro.

As micrografias em conjunto com análises por EDS revelaram a existência de duas regiões cristalinas distintas, uma mais escura, correspondente às fases vítreas residuais e fases cristalinas mais ricas em silício e alumínio e outra mais clara, formada por fases cristalinas ricas em zircônio.

Tanto a adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como  $\text{ZrO}_2$  não proporcionaram um aumento significativo na microdureza das amostras em relação ao LZSA puro. No caso das amostras reforçadas com  $\text{ZrO}_2$ , notou-se que houve uma tendência de aumento na microdureza das mesmas à medida que se elevou o percentual das partículas de reforço.

---

---

## REFERÊNCIAS

**REFERÊNCIAS**

ACCHAR, W., **Materiais Cerâmicos: Ciência e Tecnologia**, 1ª Edição, Natal: EDUFRRN, 2000.

ASTM - American Society for Testing and Materials, Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, C 373-72 (1972).

CHAWLA, K. K. **Ceramic Matrix Composite**. United Kingdom: Chapman and Hall, 1993.

CLARK, T. J.; REED. J. S. Kinetic processes involved in the sintering and crystallization of glass powders. **Journal of American Ceramic Society**, v.69[11], p. 837-46, 1986.

DOERRE, E.; HUEBNER, H. **Alumina**. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1984.

ISO – International Organization for Standardization, Ceramic tiles - Part 4: Determination of modulus of rupture and breaking strength, ISO 10545-4/95.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2ª Ed., New York: John Wiley & Sons, 1976, p. 1032.

LEE, W. E. AND RAINFORTH, W. M. **Ceramic Microstructures – Property control by processing**. United Kingdom: Chapman and Hall, 1994, p. 57-58, 278 e 339.

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

MIGGE, H., Journal Nuclear Materials, V 151 ,1988, p. 101.

MONTEDO, O. R. K. **Projeto, caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituído por vitrocerâmico do sistema LZSA**, Florianópolis 2005. Tese de Doutorado. Programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais - UFSC.

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

OLIVEIRA, A.P.N. de. Materiales vitrocerámicos: características, propiedades y aplicaciones industriales. In: Duran, A. **Introducción a los esmaltes cerámicos**, 1ª Ed., Faenza, Faenza editrice iberica, S. L., 2002, Cap. 6, p. 91-109.

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

OLIVEIRA, A. P. N. E ALARCON, O. E, Vitrocerâmico: características, propriedades e aplicações industriais. **Cerâmica informação**, Nº 1 (85-92), 1998.

OLIVEIRA, A. P. N; LEONELLI, C; PELLACANI, G. C. AND SILIGARDI, C. Crystallisation kinetics of a  $2.3\text{Li}_2\text{O}.1.1\text{ZrO}_2.6.6\text{SiO}_2$  glass. **Phys. Chem Glasses**, v. 41 (2), p.100-3, 2000.

OLIVEIRA, A. P. N.; MANFREDINI, T.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particulate-reinforced LZS glass ceramic matrix composite. In: **CIMTEC'98 - 9 International Conference on Modern Materials and Technologies**, 1998, Florence, Itália, TECHNIA Ceramics: getting into the 2000's, 1998.

OLIVEIRA, A.P.N; MANFREDINI T; BARBIERI, L; LEONELLI, C; PELLACANI, G. C. Sintering and crystallization of a glass powder in the  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  system. **Journal of American Ceramic Society**. v. 81, p. 777-780, 1998a.

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

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 Glasses**. London, Chapman and Hall, 1990. Cap. 1, p.1-15.

RABINOVICH, E. M. Cordierite glass-ceramic produced by sintering. In: Simmons, J. H., Uhlmann, D. R., Beall, G. H. **Advances in ceramics. American Ceramic Society**, Columbus, 1982, v. 4. p. 327-333.

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

SOUSA, E., SILVEIRA, C. B., FEY, T., GREIL, P., HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. LZSA glass ceramic foams prepared by replication process. **Advanced in Applied Ceramics**, v. 104, p. 22 –29, 2005.

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

STRNAD, Z. **Glasses Science and Technology 8**, New York, Elsevier, 1996. p.76.

ZARZYCKI, J. **Glasses and Vitreous State**, Cambridge University, Press Cambridge, 1982.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)