

# Efeitos da Adição de Alumina, Mulita, Titânia e Zircônia sobre a Resistência ao Desgaste de Vidrados Cerâmicos

**Lilian Lima Dias, Eduardo Quinteiro e Anselmo Ortega Boschi**

*Laboratório de Revestimentos Cerâmicos (LaRC) - Departamento de Engenharia*

*de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar),*

*Cx. P. 676 - 13565-905 São Carlos - SP, Brasil - e-mail: daob@power.ufscar.br*

**Resumo:** Com o objetivo de aumentar a resistência ao desgaste de vidrados para pisos cerâmicos e compreender os mecanismos que levam a este incremento, tal propriedade foi estudada em compósitos de matrizes vítreas às quais foram adicionados cristais como elementos de reforço. A confecção dos corpos de prova foi realizada através da adição de cristais (Alumina, Mulita, Titânia e Zircônia) em diversos teores (5, 10, 15, 20 e 25% em volume) em duas matrizes contendo fritas comerciais como componentes majoritários. Após a queima, em condições padronizadas, as microestruturas das amostras foram caracterizadas e suas resistências ao desgaste foram medidas, por perda volumétrica de material. Com base nesses resultados, procurou-se estabelecer correlações entre as características dos cristais adicionados, as microestruturas e a resistência ao desgaste. A influência de propriedades físicas, tais como as diferenças dos coeficientes de expansão térmica e módulos de elasticidade entre cristais e matrizes vítreas, mostraram-se atenuadas pelo desenvolvimento de interfaces contínuas, garantindo o bom acoplamento das fases de reforço. A crescente quantidade de cristais adicionados às matrizes está relacionada com o aumento da porosidade total. Os resultados também mostraram que a principal característica responsável pelo aumento da resistência ao desgaste de matrizes vítreas contendo cristais é a dureza dos cristais.

**Palavras-chaves:** *vidrados, resistência ao desgaste, revestimentos cerâmicos*

## Introdução

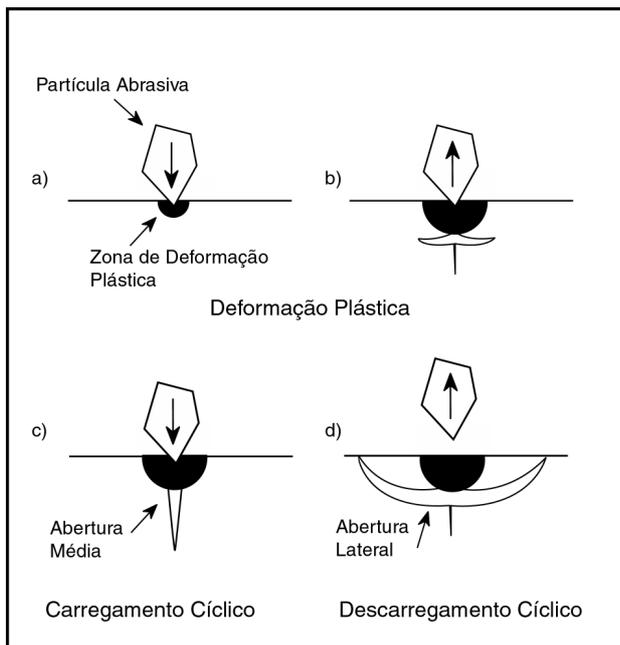
Os vidrados para revestimentos cerâmicos são materiais que estão constantemente submetidos ao desgaste, sendo este um dos principais fatores responsáveis pela determinação da durabilidade de um piso cerâmico.

O desgaste abrasivo, dependendo da maneira como ocorre, pode ser classificado em abrasão a dois corpos ou abrasão a três corpos. Na abrasão por dois corpos, as partículas abrasivas movem-se livremente sobre a superfície do material, já no desgaste abrasivo por três corpos, as partículas abrasivas agem como elementos de interface entre duas superfícies<sup>1</sup>.

Dentre os mecanismos de desgaste abrasivo propostos para explicar como o material é removido de uma superfície, o microlascamento é o modelo que mais se adapta ao desgaste de materiais frágeis e portanto aos vidrados. Neste modelo, as indentações e riscamentos por partículas abrasivas resultam na formação de trincas devido a uma alta concentração de tensões. O microlascamento em vidrados,

como mostra a figura 1, ocorre principalmente pela fratura por abrasão aguda. Tendo-se uma indentação do tipo piramidal sobre a superfície do vidrado, a fratura se manifesta através de trincas de abertura média e trincas de abertura lateral. Em um estágio inicial de carregamento uma região de deformação plástica se desenvolve em torno da ponta do indentedor. Quando a carga atinge um determinado valor, uma falha decorrente da deformação se desenvolve na forma de uma pequena trinca, denominada abertura média. Durante o descarregamento, à partir da abertura média iniciam-se trincas de extensão lateral próximas a ponta da zona de deformação plástica, sendo que estas estendem-se paralelamente a superfície. A perda de material superficial se dá, ocorrendo a curvatura destas trincas laterais na direção da superfície, removendo lascas do material<sup>2</sup>.

É um fato bastante conhecido que materiais de maior dureza apresentam maior resistência ao desgaste. Por outro lado, sabe-se também que materiais cristalinos possuem maior dureza que materiais amorfos, de mesma composição química. Portanto, idealmente, para se aumentar a



**Figura 1.** Representação esquemática do processo de formação de trincas de abertura média e laterais, principais responsáveis pelo desgaste de materiais frágeis, como os vidrados cerâmicos.

resistência ao desgaste deveria se buscar materiais de maior dureza e que fossem cristalinos. Entretanto, a introdução de elementos químicos que promovam a elevação da dureza de uma frita também elevam o ponto de fusão desta, tornando inviável sua utilização industrial nas temperaturas de queima atualmente utilizadas pelas indústrias de pisos. Este aspecto é ainda mais relevante no caso da monoqueima quando a temperatura de queima do suporte, engobe e vidrado devem ser a mesma. Uma alternativa para elevar a dureza dos vidrados é a utilização de compósitos, onde uma fase cristalina, geralmente de maior dureza, está contida em uma matriz vítrea. Estes compósitos podem ser obtidos de duas maneiras: 1) pela utilização de fritas que devitrificam (cristalizam) durante a queima ou, 2) pela introdução de pequenos cristais na forma de pó juntamente com as fritas nas formulações dos vidrados. O presente trabalho aborda o segundo método de preparação.

A idéia central da introdução de partículas cristalinas em uma matriz vítrea (amorfa), com o objetivo de se aumentar a resistência ao desgaste do conjunto, é que o menor desgaste das partículas de maior dureza e cristalinas diminuirá o desgaste do conjunto. Entretanto, para que isso ocorra, e se mantenha ao longo do tempo, é fundamental evitar o arrancamento das partículas cristalinas. O arrancamento das partículas cristalinas, por sua vez, dependerá das características da interface partícula-matriz vítrea. A força de adesão dessa interface é uma consequência das interações químicas e físicas entre as duas fases, partículas cristalinas e matriz vítrea. As interações químicas dependerão fundamentalmente da composição química das fases

e das condições de queima. Sob o ponto de vista químico, há um número praticamente infinito de condições a serem estudadas e cada caso é um caso particular. Entretanto, quando consideramos os aspectos físicos envolvidos o número de variáveis é relativamente pequeno e, pode se dizer que, para cada par químico (cristal-matriz vítrea), essas mesmas variáveis desempenham um papel importante, no que se refere à resistência ao desgaste. Assim sendo o presente trabalho optou pelo estudo dos aspectos físicos e procurou trabalhar com sistemas em que as interações químicas entre os cristais e as matrizes vítreas fossem relativamente pequena.

As características físicas mais relevantes no que se refere ao acoplamento cristal-matriz vítrea são:

- **Módulo de elasticidade (E):** O módulo de elasticidade é que define a deformação elástica sofrida por um determinado material quando submetido a um esforço mecânico. Assim sendo, quando o conjunto cristal-matriz for submetido a um esforço mecânico, durante o desgaste, a diferença de deformação dos dois materiais será proporcional à diferença dos seus módulos de elasticidade (E). Essa diferença de deformação, por sua vez, dará origem a uma tensão. Se essa tensão for suficientemente forte a ligação entre o cristal e a matriz vítrea, na interface, poderá se romper facilitando o arrancamento do cristal.
- **Coefficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ):** Durante o resfriamento as diferenças entre as retrações térmicas dos cristais e a matriz vítrea criará uma tensão na interface. Se a retração da matriz for maior que a dos cristais ( $\alpha_m > \alpha_c$ ), estes ficarão sob compressão e a matriz sob tração. Esta situação contribuirá para o aprisionamento mecânico dos cristais e deverá contribuir para o aumento da resistência ao desgaste. Entretanto, se o nível de tração a que a matriz vítrea for submetida ultrapassar a sua resistência mecânica, surgirão trincas na interface que facilitarão o arrancamento dos cristais e, conseqüentemente, reduzirão a resistência ao desgaste do conjunto. Se o inverso ocorrer, ou seja, a retração da matriz for maior do que a do cristal, o aprisionamento dos cristais não ocorrerá.
- **Dureza:** Como mencionado anteriormente, quanto maior a dureza maior a resistência ao desgaste dos materiais. Assim sendo, para que os cristais possam ser considerados elementos de reforço devem possuir maior dureza que as matrizes.

Em vista do acima exposto o objetivo do presente trabalho foi avaliar os efeitos da introdução de cristais sobre a resistência ao desgaste de vidrados cerâmicos. É importante ressaltar que a escolha das fritas e cristais foi feita de modo a variar, na medida do possível, as características listadas acima na esperança de que os resultados obtidos não sejam simples “receitas” mas permitam um melhor

**Tabela 1.** Análise química das fritas utilizadas.

Frita	% em óxidos															
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	ZnO	ZrO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	
A	60,16	7,51	0,05	13,08	< 0,01	4,08	0,01	0,03	0,84	0,04	0,84	11,41	0,85	1,09	—	
B	64,73	8,42	0,12	11,06	0,86	3,00	0,01	0,04	0,70	0,04	0,91	5,49	0,84	3,77	—	

entendimento dos efeitos das diferenças entre as propriedades dos cristais e das matrizes vítreas sobre a resistência ao desgaste de vidrados cerâmicos que contenham cristais. Espera-se que, no futuro, com o melhor entendimento dessas correlações, possa se prever os efeitos da presença de cristais em matrizes vítreas sobre a sua resistência ao desgaste e, dessa forma, buscar os acordos mais compatíveis com as aplicações pretendidas.

## Procedimento Experimental

### Materiais

Foram utilizadas duas fritas (A e B) comerciais, de composições químicas mostradas na Tabela 1, que não apresentam devitrificação significativa durante tratamento térmico, conforme verificado através de análise térmica diferencial para uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1200 °C. Pode-se observar pela composição em óxidos que as fritas diferem principalmente pelo conteúdo de ZnO (Tabela 1). As propriedades físicas das fritas são aquelas mostradas na Tabela 2.

O critério adotado para a escolha das fases cristalinas baseou-se na diferença de propriedades (dureza, módulo elástico e coeficiente de expansão térmica) entre as matrizes (Tabela 2) e os cristais (Tabela 3), sendo utilizados quatro cristais para o presente estudo.

Dos cristais da Tabela 3, Alumina, Zircônia e Mulita foram matérias primas obtidas por eletrofusão. A Titânia (2059) foi fabricada pela *Kronos*. Todos os cristais utilizados continham somente partículas contidas entre 44 e 74 µm.

### Corpos de Prova

Inicialmente, para preparação dos corpos de prova, efetuou-se a moagem das composições a úmido (conforme Tabela 4) em moinho planetário de alta rotação utilizando-se bolas de alta alumina como meios de moagem. O tempo de moagem foi suficiente para se atingir um resíduo em massa entre 2 e 3% de sólidos, retido em malha ASTM N° 100. Após secagem e desagregação dos vidrados, os cristais foram adicionados nas quantidades de 5, 10, 15, 20 e 25% em volume. As várias composições, aquelas dos vidrados contendo cristais e também sem adições destes, foram umidificadas e homogeneizadas com 6% em peso de água, sendo então prensadas uniaxialmente a 150 Kg/cm<sup>2</sup>. Obteve-se corpos retangulares de 5,0 x 5,0 cm e massa de 20 g.

**Tabela 2.** Propriedades físicas das fritas utilizadas na formulação das matrizes vítreas.

Frita	Dureza (Mohs)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	E <sup>1</sup> (Gpa)	α <sup>1</sup> (10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> )
A	6 – 6,5	2,66	30	64,60
B	6 – 6,5	2,57	27	58,40

<sup>1</sup> valores teóricos calculados por *software* específico utilizado para formulação das fritas.

**Tabela 3.** Propriedades físicas dos cristais utilizados como fases de reforço.

Cristal de Reforço	Dureza <sup>1</sup> (Mohs)	Densidade <sup>2</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	E <sub>c</sub> <sup>1</sup> (GPa)	α <sub>c</sub> <sup>1</sup> (10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> )
Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	9	3,961	380	88
Zircônia (ZrO <sub>2</sub> )	6,5	5,780	207	100
Titânia (TiO <sub>2</sub> )	6 - 6,5	4,196	283	94
Mulita (3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub> )	6 – 7	3,201	145	58

<sup>1</sup> Valores teóricos. <sup>2</sup> Medida realizada por picnometria de gás hélio.

**Tabela 4.** Cargas de moagem.

Material	% em peso
Frita (A e B)	59,34
Água	35,37
Caulim	5,18
Carboximetilcelulose (CMC)	0,071
Tripolifosfato de Sódio (TPF)	0,039

Após secagem dos corpos prensados estes foram queimados em ciclo com duração total de 45 minutos e temperatura máxima de 1150 °C com permanência de 5 minutos neste patamar.

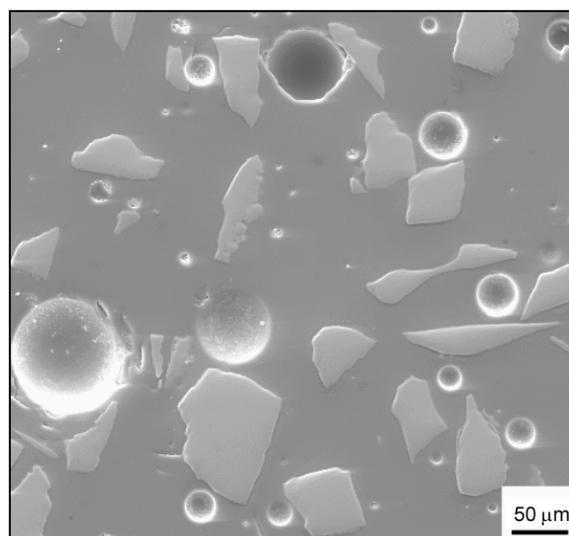
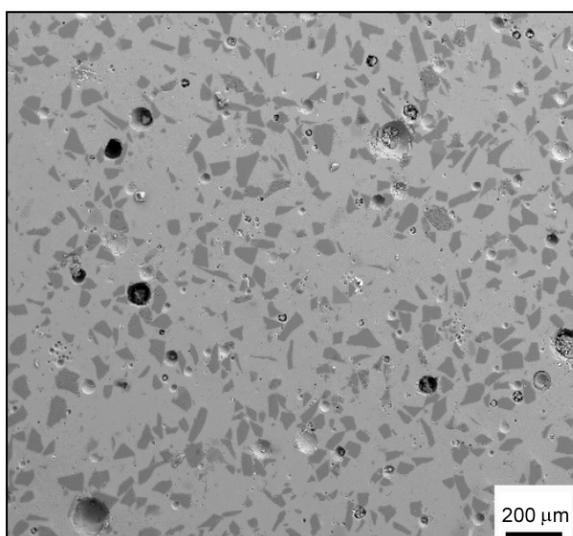
### Caracterização dos Corpos de Prova

As microestruturas dos corpos de prova após queima foram observadas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies aplainadas e polidas.

Determinou-se os valores de porosidade total (PT) e porosidade fechada (PF) dos corpos utilizando-se as Equações 1, 2 e 3.

$$PT = \left[ 1 - \left( \frac{DA}{\rho_R} \right) \right] \times 100 \quad (1)$$

$$PA = (AA) \times (DA) \quad (2)$$



**Figura 2.** Compósitos contendo: (a) 20% em volume de Mulita e (b) 25% em volume de Zircônia.

$$PF = (PT) - (PA) \quad (3)$$

onde, PA é a porosidade aberta, DA e AA são a densidade aparente e a absorção de água determinadas pelo método baseado no Princípio de Arquimedes, e  $\rho_R$  é a densidade real do compósito, calculada a partir da densidade real de cada uma das fases cristalinas adicionadas (determinadas por picnometria de gás hélio) e aplicando-se a regra linear das misturas segundo a fração conhecida de cada fase neste compósito.

Utilizando-se a Equação 4 obteve-se os valores de Medidas de Microdureza Vickers ( $H_v$ ) dos cristais e das matrizes, sendo I a medida da diagonal resultante da indentação e P a carga aplicada (100 g durante 10 s).

$$H_v = \frac{1,854 P}{I^2} \quad (4)$$

Na preparação dos corpos de prova para quantificação do desgaste, inicialmente estes foram cortados na forma de cilíndricos com diâmetros de 2,45 cm. Na seqüência, suas superfícies foram devidamente aplainadas e polidas. Os ensaios foram realizados em politriz automática *MINIMET 1000*, adaptada para fixação das amostras. Através dos movimentos aleatórios produzidos, pode-se evitar desgastes em direções preferenciais. Como meio abrasivo utilizou-se carbetto de silício na forma de lixa ASTM N° 120, adicionando-se 5 ml de água ao meio de ensaio, configurando assim um ensaio de abrasão a três corpos. Outros parâmetros fixados foram a velocidade de rotação (50 r.p.m.) e a carga aplicada (5N). O desgaste resultante foi quantificado através da porcentagem total de perda volumétrica de material ( $\%P_v$ ), sendo esta determinada pela razão entre a diferença de massa de cada um dos corpos de prova, antes e após serem desgastados, e a sua correspondente densidade aparente (DA).

## Resultados e Discussão

Observações das microestruturas dos compósitos mostraram que, apesar das condições severas de preparação das amostras que incluiu o aplainamento dos corpos com partículas de Carbetto de Silício da ordem de 80  $\mu\text{m}$ , não houve significativo destacamento dos cristais. Outra observação feita foi a presença de poros fechados que se apresentaram morfologicamente arredondados, como mostrado na Figura 2. Tal porosidade provavelmente é proveniente da coalescência de bolhas durante o processo de sinterização da matriz vítrea e sua eliminação, quando se tem um líquido viscoso, parece ser dificultada pela crescente presença dos cristais.

A avaliação da porosidade total para os corpos de prova é mostrada na Figura 3. A crescente adição dos cristais à matriz A, causou um crescente aumento da porosidade total, sendo que para valores de 20 e 25% de cristais ocorre uma elevação da porosidade dos compósitos acima daquela obtida para a própria matriz. Também os cristais adicionados à matriz B, em crescentes proporções, indicam uma tendência de aumento da porosidade total resultante dos corpos obtidos.

Neste estudo os valores absolutos de porosidade indicam apenas uma comparação entre os diferentes compósitos e provavelmente diferem dos valores absolutos que seriam obtidos nos mesmos materiais aplicados como vidrados sobre pisos, visto que esmaltes têm espessura muito menor (cerca de 10 vezes) e, portanto, proporcionam um menor livre caminho médio para eliminação das bolhas nos ciclos rápidos de queima. Entretanto, pode-se dizer que a mesma tendência de comportamento é esperada em ambos os casos. Neste aspecto, a Tabela 5 mostra os valores de porosidade fechada obtidos para as matrizes e compósitos neste estudo. A presença de poros fechados, observados

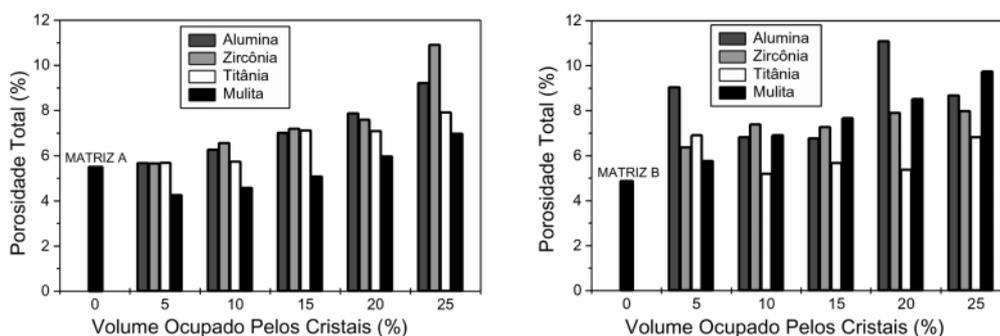


Figura 3. Porosidade total para compósitos com diferentes adições de cristais contidos nas matrizes A e B.

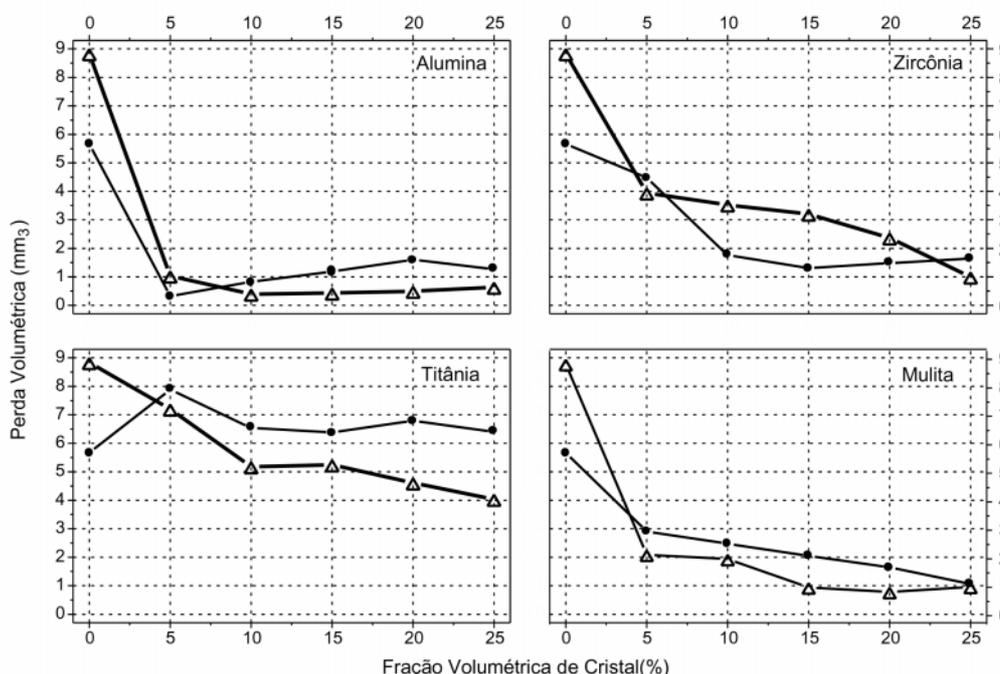
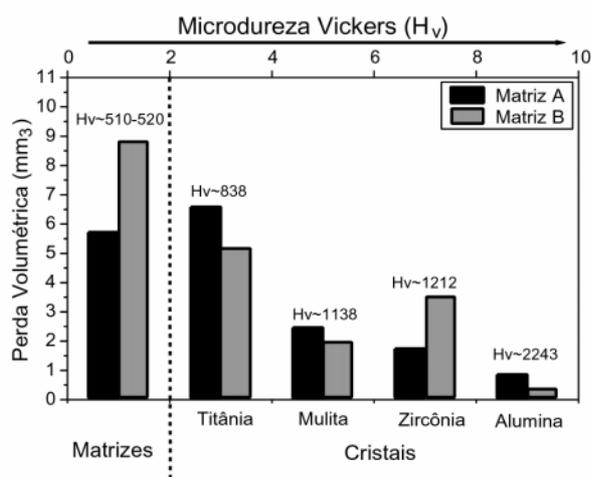


Figura 4. Perda volumétrica resultante para os compósitos de matrizes A (●) e B (▲), após 10 min de ensaio de desgaste.

na Figura 2, exerce um papel muito importante nos vidrados para pisos, pois está relacionada com a sujeira que pode ser acumulada após a abrasão e pode limitar a própria resistência a abrasão dos mesmos. Os poros fechados, assim como a porosidade total, tendem a aumentar com a crescente adição de cristais às matrizes. Ou seja, como durante a sinterização da matriz as bolhas devem ser eliminadas pela superfície dos corpos de prova, a sua movimentação a esta direção é dificultada pela presença dos cristais. A observação de poros fechados conjugados (ou “ancorados”) aos cristais provavelmente está relacionada à diminuição da energia superficial que esta configuração proporciona.

A perda de material, sofrida nos compósitos de Matrizes A e B com crescentes adições de cristais, é mostrada na Figura 4, após 10 min de ensaio de desgaste. Em ambas as matrizes, uma fração volumétrica de 5% de Coríndon já é

suficiente para reduzir sensivelmente o volume de material removido e frações superiores pouco contribuem para melhoria do desgaste. Nos compósitos com Zircônia, a perda volumétrica começa a estabilizar-se com 10% de cristais adicionados a Matriz A e mostra uma redução mais gradual desta quando se tem a Matriz B. A utilização de Titânia como elemento de reforço mostra uma contribuição pouco significativa (no caso da Matriz B) e até mesmo um prejuízo para a resistência ao desgaste (no caso da Matriz A), comparativamente com os outros cristais quando crescentes quantidades de Titânia são adicionadas. Já os corpos com crescentes quantidades de cristais de Mulita adicionados, resultaram em uma gradual redução da perda volumétrica dos compósitos analisados. Entretanto uma adição de 5% de Mulita já é suficiente para promover uma redução de perda volumétrica superior a 50%, comparativamente as Matrizes A e B sem adições de cristais.



**Figura 5.** Correlação entre a perda volumétrica de material (em corpos com 10% de cristais e após 10 min de ensaio de desgaste) e a microdureza Vickers das matrizes e cristais isoladamente.

**Tabela 5.** Valores percentuais de porosidade fechada.

Matriz	Volume de Cristais (%)	Cristal de Reforço				
		—	Alumina	Zircônia	Titânia	Mulita
A	0	4,244	—	—	—	—
	5	—	4,20	4,16	4,35	4,17
	10	—	4,64	4,73	4,57	4,47
	15	—	5,09	5,62	4,99	4,93
	20	—	5,98	5,68	5,35	5,78
	25	—	6,42	8,79	6,32	6,64
B	0	3,284	—	—	—	—
	5	—	7,56	495	5,33	4,41
	10	—	5,65	497	3,20	5,02
	15	—	5,04	544	3,40	5,89
	20	—	8,73	579	3,78	6,90
	25	—	6,63	562	5,02	7,71

A adição de cristais, com tamanhos dentro da faixa granulométrica estabelecida para o estudo, em quantidades de até 10% do volume total dos corpos parece ser ideal para promover um aumento da resistência ao desgaste e, ao mesmo tempo, uma porosidade suficientemente baixa para que não ocorram comprometimentos microestruturais, ou seja, viabilizando a utilização destes compósitos como vidrados.

A observação de que não houve destacamento das fases de reforço, nos compósitos mesmo após os ensaios de desgastes, é um indicativo de que independente das diferenças de coeficientes de expansão térmica e módulos elásticos selecionados entre matrizes vítreas e cristais, obteve-se uma boa adesividade das fases de reforço nestes compósitos. Dentre as propriedades destas fases de reforço, aquela que influencia determinadamente a extensão da perda volumétrica de material é a dureza dos cristais. A

Figura 5, mostra a menor tendência de perda volumétrica de material para aqueles corpos reforçados com partículas de maior dureza Vickers, comparativamente com as matriz sem adição de cristais.

## Conclusões

Os resultados obtidos indicam que a adição de uma fase cristalina de reforço à uma matriz vítrea pode promover um incremento na resistência ao desgaste abrasivo. Os cristais de maiores durezas utilizados (contidos na faixa granulométrica entre 44 e 74  $\mu\text{m}$ ), quando adicionados entre 5 e 10% em volume aos compósitos, já reduzem significativamente a perda volumétrica total de material.

A porosidade dos compósitos é fortemente afetada pela crescente presença de cristais. Frações volumétricas de cristais inferiores a 10%, mostraram-se adequadas por resultarem em corpos onde os valores de porosidade não excedem aqueles obtidos para os corpos sem adições de cristais.

Ao contrário do que se esperava, as diferenças entre as propriedades das matrizes vítreas e os cristais, tais como, coeficientes de expansão térmica e módulos de elasticidade, afetaram de forma pouco significativa a resistência ao desgaste, perda volumétrica de material, das amostras estudadas. Tal fato indica que a formação de uma interface, produzida pelas reações entre a matriz vítrea e os cristais, atenua a concentração de tensões e dificulta o arrancamento dos mesmos. Dessa forma é de se esperar que uma ampla variedade de cristais possam ser utilizados como fase de reforço.

Os cristais que apresentaram os melhores resultados em relação ao desgaste foram a Alumina, a Zircônia e a Mulita. A elevada dureza destes cristais em relação às matrizes vítreas a que foram adicionados, mostrou-se determinante na obtenção de compósitos que apresentam elevada resistência ao desgaste, ou seja baixa perda volumétrica de material quando submetidos ao desgaste abrasivo.

## Agradecimentos

A FAPESP (processo 97/02254-5) pelos recursos e apoio para realização deste estudo. A Elfusa Geral de Eletrofusão Ltda. pelo fornecimento dos cristais eletrofundidos.

## Referências

1. Axén, N.; Jacobson, S.; A model for the abrasive wear resistance of multiphase materials; *Wear*, pp. 187-199, 174 (1994).
2. Oliveira, A.P.M.; Rosa, F.G.; Alarcon, O.E.; Efecto de la fraccion volumetrica y la granulometria sobre el mecanismo de abrasion en los esmaltes ceramicos; *Anais Qualicer*, pp.169-181, Castellon, España (1994).